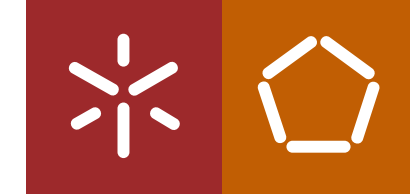


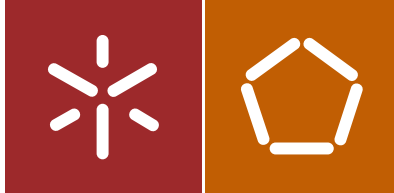


Helder Joaquim Araújo Santos

Dispositivo de Dessalinização de Água por
Desionização Capacitiva

Universidade do Minho
Escola de Engenharia





Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Helder Joaquim Araújo Santos

Dispositivo de Dessalinização de Água por
Desionização Capacitiva

Dissertação de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao Grau de
Mestre em Engenharia Eletrónica Industrial e Computadores

Trabalho efetuado sob a orientação de
Doutora Eliana Maria Fernandes Vieira
Professor Doutor Sérgio Adriano Fernandes Lopes

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à Doutora Eliana Maria Fernandes Vieira e ao Professor Doutor Sérgio Adriano Fernandes Lopes pela exímia orientação, dedicação, paciência e total disponibilidade, ao longo do desenvolvimento da dissertação. Uma palavra também de agradecimento para o Professor Doutor Luís Gonçalves por toda a ajuda prestada durante toda a dissertação

Ao laboratório de Micro/Nanotecnologias pelo bom ambiente de trabalho. A todos os professores, colegas, e amigos com quem me cruzei durante o meu percurso académico na Universidade do Minho, o meu muito obrigado pelos conhecimentos transmitidos.

Uma menção especial para os meus amigos Rui Paixão, Luís Costa, Rui Rodrigues, Pedro Alves, Pedro Fernandes, Helder Magalhães, Ana Ferreira, Emanuel Costa e Sérgio Araújo com quem partilhei de perto os melhores momentos ao longo destes anos e que sempre me apoiaram e ajudaram nos momentos menos bons. Os meus sinceros agradecimentos pela vossa amizade.

Por último, mas não menos importante, um profundo e sincero obrigado à minha família e namorada, com ênfase aos meus pais e irmãos, pois sem a eles este trajeto não seria possível. Agradeço a confiança e apoio prestado por todos em todas as fases do meu percurso académico, em especial para o realizar desta dissertação.

This work was supported by FTC through the project PTDC/CTM-NAN/5414/2014 and also by project NORTE 01-0145_FEDER-000032. Additionally, this work was supported by FCT with the reference project UID/EEA/04436/2013, by FEDER funds through the COMPETE 2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) with the reference project POCI-01-0145-FEDER-006941. Eliana Maria Fernandes Vieira is grateful for financial support through the FCT grant SFRH/BPD/95905/2013.



RESUMO

As reservas mundiais de água potável estão a tornar-se escassas e neste momento apenas 0,5% de toda a água do planeta é considerada potável. Transformar água salgada em potável pode ser uma alternativa, visto que esta é um recurso ilimitado. Por outro lado, a criação de soluções *low-cost* permite um maior acesso a populações mais carenciadas. Deste modo, este projeto baseou-se na criação de um dispositivo automático de dessalinização de água pelo método simples e barato de desionização capacitiva (sigla em inglês, *CDI*).

Esta dissertação apresenta o estudo, a experimentação e recolha dos resultados de dessalinização pelo método CDI, recorrendo a duas soluções aquosas de NaCl de elevada (~ 30g/L) e moderada/baixa (~ 10 g/L) salinidade. O método CDI consiste num processo eletroquímico baseado na adsorção de iões na dupla camada elétrica formada na interface eletrodo-solução, como resultado da aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos. Os testes foram realizados em modo *Batch*, ou seja, com as soluções aquosas imobilizadas, e recorrendo a eletrodos porosos de carbono como cátodo e ânodo do dispositivo CDI. Estudou-se o efeito do modo operacional (tensão aplicada nos eletrodos, tempo de dessalinização e recurso a membranas seletivas) numa sequência de ciclos de adsorção dos iões de sódio (Na^+) e de cloreto (Cl^-). As melhores taxas de remoção de sal foram observadas para a solução com mais baixa salinidade (10 g/L), sendo que a tensão de 0,8 V parece conduzir a um processo de dessalinização mais eficiente na relação sal removido/consumo energético. Diferentes tempos de dessalinização (2, 5 e 10 minutos) conduziram a taxas de remoção semelhantes. Não se observaram melhorias significativas aquando da inserção das membranas de troca iónica nos eletrodos. Foram considerados diferentes processos de regeneração dos eletrodos, sendo que a aplicação dos eletrodos em água desionizada num banho ultrassónico foi aquele que conduziu a um processo de dessalinização mais eficiente. Terminado a fase de testes experimentais foi implementado um sistema automático para a realização de uma sequência de ciclos de dessalinização, com recurso a um Arduino para controlo das várias tarefas a ser realizadas. Por fim foi desenvolvido um medidor de salinidade de forma a aferir a salinidade da água.

Palavras – chave: Dessalinização; Desionização Capacitiva (*CDI*); Membranas de troca iónica; Regeneração dos eletrodos de carbono; Consumo Energético; Dispositivo Automático.

ABSTRACT

World reserves of drinking water are becoming scarce, and currently only 0,5 % of all water on the planet is considered safe for human consumption. Turn seawater into drinking water can be a good alternative, since this is an unlimited resource. On the other hand, the creation of *low-cost* solutions enables greater access to the neediest populations. Thus, this project consists in the creation of an automatic water desalination device by simple and cheap capacitive deionization (CDI) method.

This thesis presents the study, experimentation and all desalination results by the CDI method, using two NaCl solutions of high ($\sim 30\text{g/L}$) and moderate/low ($\sim 10\text{ g/L}$) concentrations. CDI is an electrochemical process that operates by adsorbing ions in the double layer formed at the electrode-solution interface by applying a potential difference between the electrodes. Tests were performed in batch mode (namely, with immobilized solutions), and using porous carbon electrodes as cathode and anode of the CDI device. The effect of the operating mode (applied electric potential, desalination time and the use of selective membranes) was investigated in a set of consecutive and alternating adsorption – regeneration processes. Best salt removal rates were observed for the solution with low salinity (10 g/L), while the voltage of 0.8 V seems to lead to a more efficient desalination process in terms of salt removed/energy consumption. Desalting different times (2, 5 and 10 minutes) resulted in similar removal rates. The insertion of ion exchange membranes did not show any desalination process improvement. Moreover, different electrodes regeneration processes were considered, and the cleaning of the electrodes in an ultrasonic bath with deionized water was the best choice. The results were implemented on an automatic system that enables the desalination process to be performed in a sequence of cycles, with an Arduino for the tasks control. Finally, a salinity meter was developed in order to measure the water salinity.

Keywords: Desalination; Capacitive deionization (CDI); Ion exchange membranes; Carbon electrodes regeneration; Energy consumption; Automatic device.

LISTA DE ABREVIATURAS

CDI	Capacitive Deionization
MSF	Multi Stage Flash Distillation
MED	Multi Effect Distillation
RO	Reverse Osmosis
ED	Electrodialysis
EDL	Electric double layer
MCDI	Membrane-assisted capacitive deionization
IEM	Ion Exchange Membranes
RVD	Reversed-voltage desorption
ZVD	Zero-voltage
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS.....	5
RESUMO.....	7
ABSTRACT.....	9
LISTA DE ABREVIATURAS.....	11
ÍNDICE GERAL.....	13
ÍNDICE DE FIGURAS	16
ÍNDICE DE TABELAS	19
CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. ENQUADRAMENTO	1
1.2. MOTIVAÇÃO.....	1
1.3. OBJETIVOS	3
1.4. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	3
CAPÍTULO 2	5
2. ESTADO DA ARTE	5
2.1. INTRODUÇÃO.....	5
2.2. DESSALINIZAÇÃO POR DESTILAÇÃO	5
2.2.1. DESTILAÇÃO POR MULTI-ESTÁGIOS.....	6
2.2.2. DESTILAÇÃO POR MULTI-EFEITO.....	7
2.2.3. DESTILAÇÃO POR ENERGIA SOLAR	8
2.3. DESSALINIZAÇÃO POR MEMBRANA.....	9
2.3.1. OSMOSE INVERSA OU REVERSA	10
2.3.2. ELETRODIÁLISE.....	12
2.4. DESSALINIZAÇÃO POR ELÉTRODOS.....	13
2.4.1. MÉTODO DE DESIONIZAÇÃO CAPACITIVA (CDI, SIGLA EM INGLÊS).....	14
2.4.2. HISTÓRIA E EVOLUÇÃO DO PROCESSO CDI.....	16
2.4.3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS NO MÉTODO CDI	19
2.4.3.1. TECNOLOGIAS “SINGLE-PASS” E “BATCH-MODE”	19
2.4.3.2. CDI POR MEMBRANA (MCDI, SIGLA EM INGLÊS)	20
2.4.3.3. TENSÃO INVERTIDA VS. TENSÃO ZERO	22
2.4.3.4..INTERFACE ELÉTRODO/ELETRÓLITO: EFEITOS NÃO-FARADAICOS E EFEITOS	
FARADAICOS	22
2.4.4. PROCESSO CDI: ELÉTRODOS.....	26
2.5. BIBLIOGRAFIA	27
CAPÍTULO 3	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1. INTRODUÇÃO.....	33

3.2. ELÉTRODOS	33
3.3. COMPOSIÇÃO DA ÁGUA	35
3.4. SETUP EXPERIMENTAL.....	36
3.5. MÉTODO CDI: MÉTODO DA CONDUTIVIDADE POR CRONOAMPEROMETRIA.....	38
3.6. MÉTODO DE EVAPORAÇÃO: RESÍDUO A SECO	40
3.7. TRATAMENTO DOS RESULTADOS	42
3.8. CONDUTIVIDADE DA ÁGUA POR ESPETROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS, SIGLA EM INGLÊS)	43
3.8.1. ELÉTRODOS DE CARBONO	45
3.8.2. ELÉTRODOS DE ALUMÍNIO	45
3.9. BIBLIOGRAFIA	47
CAPÍTULO 4	49
4. DESSALINIZAÇÃO POR CDI	49
4.1. VALIDAÇÃO POR MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE: EFEITO DE DIFERENTES TENSÕES	49
4.1.1. ÁGUA COM SALINIDADE DE 30G/L.....	49
4.2. VALIDAÇÃO POR RESÍDUO A SECO: EFEITO DE DIFERENTES TENSÕES	53
4.2.1. ÁGUA COM SALINIDADE DE 30G/L	54
4.2.2. ÁGUA COM SALINIDADE DE 10G/L	55
4.3. CONSUMO ENERGÉTICO DO PROCESSO DE DESSALINIZAÇÃO	57
4.4. PROCESSO CDI COM DIFERENTES TEMPOS.....	61
4.4.1. CONSUMOS ENERGÉTICOS	62
4.5. BIBLIOGRAFIA	63
CAPÍTULO 5	65
5. REGENERAÇÃO DOS ELÉTRODOS	65
5.1. BANHO ULTRASSÔNICO	65
5.2. PROCESSO DE DUAS ETAPAS: TENSÃO ZERO E TENSÃO INVERTIDA.....	69
5.3. PROCESSO DE QUATRO ETAPAS: TENSÃO ZERO E TENSÃO INVERTIDA	70
5.4. MÉTODO DA FREQUÊNCIA.....	72
5.4.1. <i>SINGLE FREQUENCY</i> 1Hz – 1 V	72
5.4.2. <i>SINGLE FREQUENCY</i> 100Hz – 1 V	73
5.4.3. <i>SINGLE FREQUENCY</i> 10 000Hz – 1 V	74
5.4.4. <i>SINGLE FREQUENCY</i> 100 Hz – 1,8 V	75
5.4.5. <i>SINGLE FREQUENCY</i> 100 Hz – 3 V	76
5.5. TEMPO DE DESSORÇÃO	77
5.5.1. REGENERAÇÃO DOS ELÉTRODOS – 1 HORA.....	77
5.5.2. REGENERAÇÃO DOS ELÉTRODOS – 24 HORAS.....	78
5.6. CONCLUSÃO	80
5.7. BIBLIOGRAFIA	80
CAPÍTULO 6	81
6. DESSALINIZAÇÃO POR MCDI.....	81

6.1. ÁGUA COM SALINIDADE DE 10G/L: VALIDAÇÃO POR RESÍDUO A SECO.....	82
6.1.1. TESTES COM REGENERAÇÃO DO ELÉTRODO A TENSÃO ZERO	82
6.1.2. TESTES COM REGENERAÇÃO DO ELÉTRODO A TENSÃO INVERTIDA	84
6.1.3. TESTES COM REGENERAÇÃO DO ELÉTRODO COM BANHO ULTRASSÓNICO	86
6.2. CONSUMOS ENERGÉTICOS	87
6.3. CONCLUSÃO	87
6.4. BIBLIOGRAFIA	88
CAPÍTULO 7	89
7. DISPOSITIVO DE DESSALINIZAÇÃO	89
7.1. CONFIGURAÇÃO DO SISTEMA - ANÁLISE	89
7.2. CONFIGURAÇÃO DO SISTEMA - IMPLEMENTAÇÃO C#.....	90
7.2.1. MODO MANUAL.....	91
7.2.2. MODO AUTOMÁTICO	93
7.3. CONFIGURAÇÃO DO SISTEMA – IMPLEMENTAÇÃO ARDUINO	94
7.4. MEDIDOR DE SALINIDADE	97
7.4.1. OSCILADOR PONTE WIEN (WIEN BRIDGE OSCILLATOR)	97
7.4.2. DIVISOR DE TENSÃO	101
7.4.3. SEGUIDOR TENSÃO (BUFFER)	102
7.4.4. MEDIÇÃO DE CORRENTE	103
7.4.5. AMPLIFICADOR NÃO-INVERSOR	103
7.4.6. RETIFICADOR MEIA ONDA DE PRECISÃO INVERSOR COM GANHO.....	104
7.4.7. AMPLIFICADOR NÃO-INVERSOR	107
7.4.8. FILTRO RC.....	108
7.5. PLACA CIRCUITO IMPRESSO	109
7.5.1. PADS LOGIC	109
7.5.2. PADS LAYOUT.....	110
CAPÍTULO 8	111
8. CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO	111
8.1. CONCLUSÕES.....	111
8.2. TRABALHO FUTURO	112

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2-1 - ESQUEMA DO PROCESSO DE DESSALINIZAÇÃO MSF [4]	7
FIGURA 2-2 - ESQUEMA DO PROCESSO DE DESSALINIZAÇÃO MED [6]	8
FIGURA 2-3 - ESQUEMA DO PROCESSO DE DESSALINIZAÇÃO POR ENERGIA SOLAR [8]	9
FIGURA 2-4 - PRINCÍPIOS DE FUNCIONAMENTO DOS PROCESSOS DE OSMOSE DIRETA E DE OSMOSE REVERSA [11]	10
FIGURA 2-5 - ELEMENTOS NECESSÁRIOS EM UM PROCESSO DE DESSALINIZAÇÃO POR OSMOSE REVERSA [12]	11
FIGURA 2-6 - ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE UM PROCESSO DE DESSALINIZAÇÃO POR ELETRODIÁLISE [1]	13
FIGURA 2-7 - ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE UM PROCESSO DE DESSALINIZAÇÃO POR CDI [23]	14
FIGURA 2-8 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO PROCESSO CDI [23]	18
FIGURA 2-9 - PRINCÍPIOS DE FUNCIONAMENTO DO PROCESSO DE CDI NO MODO DE OPERAÇÃO SINGLE - PASS (À ESQUERDA) E MODO DE OPERAÇÃO BATCH-MODE (À DIREITA) [23].....	20
FIGURA 2-10 - ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE UM PROCESSO DE DESSALINIZAÇÃO POR MCDI [23]	21
FIGURA 2-11 - ARMAZENAMENTO CAPACITIVO DE IÕES [23]	23
FIGURA 2-12 - CINÉTICA DE IÕES [23]	24
FIGURA 2-13 - IMAGEM QUE TRADUZ AS CARGAS DE SUPERFÍCIE QUÍMICA NO ELÉTRODO [23]	24
FIGURA 2-14 - IMAGEM QUE TRADUZ AS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO QUE OCORREM NOS ELÉTRODOS [23].....	25
FIGURA 2-15 - IMAGEM QUE TRADUZ AS REAÇÕES QUÍMICAS DO ELÉTRODO COM A ÁGUA [23]	25
FIGURA 3-1 - ELÉTRODOS DE CARBONO UTILIZADOS NAS VÁRIAS EXPERIÊNCIAS.....	35
FIGURA 3-2 - DISPOSITIVO CDI (VISÃO FRONTAL).....	37
FIGURA 3-3 - DISPOSITIVO CDI COM OS ELÉTRODOS DE CARBONO INSERIDOS (VISÃO SUPERIOR)	37
FIGURA 3-4 - IMAGEM DE UMA CRONOAMPEROMETRIA	40
FIGURA 3-5 - PROCESSO DE VALIDAÇÃO POR RESÍDUO A SECO	41
FIGURA 3-6 - EXEMPLO TÍPICO DE UM DIAGRAMA DE NYQUIST	44
FIGURA 3-7 - DIAGRAMA DE NYQUIST DOS VÁRIOS CICLOS REALIZADOS COM OS ELÉTRODOS DE CARBONO.....	45
FIGURA 3-8 - ELÉTRODOS DE ALUMÍNIO UTILIZADOS	46
FIGURA 3-9 - DIAGRAMA DE NYQUIST DOS VÁRIOS CICLOS REALIZADOS COM OS ELÉTRODOS DE ALUMÍNIO	46
FIGURA 4-1 - CICLOS DE DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE NaCl (30g/L) A UMA TENSÃO APLICADA DE 0,8 V.....	50
FIGURA 4-2 - CICLOS DE DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE NaCl (30g/L) A UMA TENSÃO APLICADA DE 1,2 V.....	50
FIGURA 4-3 - CICLOS DE DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE NaCl (30g/L) A UMA TENSÃO APLICADA DE 1,4 V.....	51
FIGURA 4-4 - CICLOS DE DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE NaCl (30g/L) A DIFERENTES TENSÕES APLICADAS DE 0.8 V, 1 V, 1,2 V E 1,4 V	54
FIGURA 4-5 - CICLOS DE DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE NaCl (10g/L) A DIFERENTES TENSÕES APLICADAS DE 0.8 V, 1 V, 1,2 V E 1,4 V.	56
FIGURA 4-6 - CONSUMO ENERGÉTICO PARA CADA CICLO DE DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE NaCl (30g/L) A DIFERENTES TENSÕES APLICADAS DE 0.8 V, 1 V, 1,2 V E 1,4 V.	57

FIGURA 4-7 - CONSUMO ENERGÉTICO PARA CADA CICLO DE DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE NaCl (10g/L) A DIFERENTES TENSÕES APLICADAS DE 0.8 V, 1 V, 1,2 V E 1,4 V.	58
FIGURA 4-8 - CONSUMO ENERGÉTICO PARA 6 CICLOS DE DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE NaCl (10g/L) A UMA TENSÃO DE 1 V, QUANDO O PROCESSO É EFETUADO EM 10, 5 E 2 MINUTOS	63
FIGURA 5-1 - ELÉTRODOS DE CARBONO IMERSOS EM ÁGUA DESIONIZADA DENTRO DA CÂMARA ULTRASSÔNICA	66
FIGURA 5-2 - DISPOSITIVO CDI NO INTERIOR DA CÂMARA ULTRASSÔNICA	68
FIGURA 5-3 - CONSUMO ENERGÉTICO AO LONGO DOS 9 CICLOS DE DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE NaCl (10g/L) COM A APLICAÇÃO DE UM SINAL SINUSOIDAL A DIFERENTES FREQUÊNCIAS E TENSÕES.	77
FIGURA 5-4 - CONSUMO ENERGÉTICO AO LONGO DOS CICLOS DE DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE NaCl (10 g/L) COM A APLICAÇÃO DE DIFERENTES TEMPOS NA REGENERAÇÃO DOS ELÉTRODOS	79
FIGURA 6-1 - IMAGEM DAS MEMBRANAS UTILIZADAS NO PROCESSO MCDI.	82
FIGURA 6-2 - IMAGEM DAS MEMBRANAS FIXAS AOS ELÉTRODOS ATRAVÉS DE ELÁSTICOS.	82
FIGURA 6-3 – CONSUMO ENERGÉTICO DO PROCESSO MCDI.	87
FIGURA 7-1 - SISTEMA A SER IMPLEMENTADO NO MODO AUTÔNOMO.	89
FIGURA 7-2 – APLICAÇÃO C# QUE PERMITE A REALIZAÇÃO DO PROCESSO CDI NO MODO MANUAL E AUTOMÁTICO	90
FIGURA 7-3 – AVISO DE ALERTA PARA PREENCHIMENTO DOS PARÂMETROS EM FALTA	91
FIGURA 7-4 – PARÂMETROS A PREENCHER PARA A REALIZAÇÃO DO PROCESSO CDI NO MODO MANUAL.	92
FIGURA 7-5 – BOTÕES PARA A ABERTURA DAS ELETROBOMBAS	92
FIGURA 7-6 – AVISO DE ALERTA PARA PREENCHIMENTOS DE PARÂMETROS NO MODO AUTOMÁTICO	93
FIGURA 7-7 – PARÂMETROS A SER PREENCHIDOS NO MODO AUTOMÁTICO	93
FIGURA 7-8 – COMPORTAMENTO DA CORRENTE ELÉTRICA AO LONGO DO TEMPO EM CADA CICLO DE DESSALINIZAÇÃO.	94
FIGURA 7-9 – ARDUINO UNO UTILIZADO.	94
FIGURA 7-10 - ALGORITMO CRIADO PARA A PROGRAMAÇÃO DO MICROCONTROLADOR	96
FIGURA 7-11 – DIAGRAMA DE BLOCOS PARA O MEDIDOR DE SALINIDADE DA ÁGUA	97
FIGURA 7-12 - CIRCUITO OSCILADOR PONTE DE WIEN	98
FIGURA 7-13 - CIRCUITO OSCILADOR DE WIEN COM DÍODOS.	100
FIGURA 7-14 - RESPOSTA DO CIRCUITO OSCILADOR EM PONTE DE WIEN.	100
FIGURA 7-15 - DIVISOR DE TENSÃO APLICADO NA SAÍDA DO OSCILADOR EM PONTE DE WIEN.	101
FIGURA 7-16 – REDUÇÃO DA AMPLITUDE DA OSCILAÇÃO GERADA PELO CIRCUITO OSCILADOR PONTE DE WIEN	101
FIGURA 7-17 - MONTAGEM DO SEGUIDOR DE TENSÃO UTILIZADO.	102
FIGURA 7-18 - RESPOSTA DO CIRCUITO SEGUIDOR DE TENSÃO UTILIZADO.	102
FIGURA 7-19 - CIRCUITO DA COMPONENTE EIS.	103
FIGURA 7-20 – MONTAGEM NÃO-INVERSORA.	103
FIGURA 7-21 - AMPLIFICAÇÃO DO SINAL PELA MONTAGEM NÃO-INVERSORA	104
FIGURA 7-22 - CIRCUITO RETIFICADOR MEIA ONDA DE PRECISÃO COM GANHO.	105
FIGURA 7-23 – FUNCIONAMENTO DO CIRCUITO RETIFICADOR DE PRECISÃO QUANDO $V_i > 0$	105
FIGURA 7-24 - FUNCIONAMENTO DO CIRCUITO RETIFICADOR DE PRECISÃO QUANDO $V_i < 0$	106
FIGURA 7-25 – RESPOSTA DO CIRCUITO RETIFICADOR MEIA ONDA COM GANHO	106

FIGURA 7-26 - CIRCUITO MONTAGEM NÃO-INVERSORA	107
FIGURA 7-27 - SINAL AMPLIFICADO PELA MONTAGEM NÃO-INVERSORA.....	107
FIGURA 7-28 - MALHA RC	108
FIGURA 7-29 - RETIFICAÇÃO DO SINAL NA MALHA RC.....	108
FIGURA 7-30 - ESQUEMÁTICO DO CIRCUITO MEDIDOR DE SALINIDADE	109
FIGURA 7-31 - LAYOUT DO CIRCUITO MEDIDOR DE SALINIDADE	110

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2- 1 – PROCESSOS CDI COM DIFERENTES ELÉTRODOS, CONFIGURAÇÕES, SALINIDADES E OUTRAS CARACTERÍSTICAS [21].	26
TABELA 3-1 - QUANTIDADE DE SAL CONTIDO (%) NOS GOBELÉS APÓS A REALIZAÇÃO DA EVAPORAÇÃO DA SOLUÇÃO SALINA.	41
TABELA 4-1 - VALORES DE SAL REMOVIDO (%) EM FUNÇÃO DAS TENSÕES APLICADAS E DOS CICLOS EFETUADOS, SEGUNDO O MÉTODO DA CONDUTIVIDADE E POR RESÍDUO A SECO.	52
TABELA 4-2 - ENERGIA CONSUMIDA (MJ E J/L), QUANTIDADE DE SAL REMOVIDO POR M³ (KG/M³) E QUANTIDADE DE ENERGIA POR CADA QUILOGRAMA DE SAL REMOVIDO (KWH/KG) NA DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE NaCl A 30G/L COM 0,8 V, 1,2 V E 1,4 V DE TENSÃO APLICADA.	53
TABELA 4-3 - VALORES DE QUANTIDADE DE SAL REMOVIDO EM (%) E EM (KG/M³) EM CADA UM DOS CICLOS DE DESSALINIZAÇÃO A DIFERENTES TENSÕES APLICADAS NOS ELÉTRODOS, NUMA SOLUÇÃO DE NaCl COM 30G/L DE SALINIDADE.	55
TABELA 4-4 - VALORES DE QUANTIDADE DE SAL REMOVIDO EM (%) E EM (KG/M³) EM CADA UM DOS CICLOS DE DESSALINIZAÇÃO A DIFERENTES TENSÕES APLICADAS NOS ELÉTRODOS, NUMA SOLUÇÃO DE NaCl COM 10G/L DE SALINIDADE.	56
TABELA 4-5 - ENERGIA CONSUMIDA (J/L), QUANTIDADE DE SAL REMOVIDO POR M³ DE ÁGUA (KG/M³) E QUANTIDADE DE ENERGIA CONSUMIDA POR CADA QUILOGRAMA DE SAL (KWH/KG) NO PROCESSO DE DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE NaCl A 30G/L COM 0,8 V, 1,2 V E 1,4 V DE TENSÃO APLICADA.	59
TABELA 4-6 - ENERGIA CONSUMIDA (J/L), QUANTIDADE DE SAL REMOVIDO POR M³ DE ÁGUA (KG/M³) E QUANTIDADE DE ENERGIA CONSUMIDA POR CADA QUILOGRAMA DE SAL (KWH/KG) NO PROCESSO DE DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE NaCl A 10G/L COM 0,8 V, 1,2 V E 1,4 V DE TENSÃO APLICADA.	60
TABELA 4-7 - SAL REMOVIDO (% E EM KG/M³) PARA OS 6 CICLOS DE DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO SALINA DE 10 G/L COM 1 V DE TENSÃO APLICADA. CICLOS DE DESSALINIZAÇÃO A 5 E A 2 MINUTOS.	62
TABELA 5-1 - SAL REMOVIDO (% E EM KG/M³) PARA OS 9 CICLOS DE DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO SALINA DE 10 G/L COM 1 V DE TENSÃO APLICADA. ELÉTRODOS NO BANHO ULTRASSÔNICO.	67
TABELA 5-2 - SAL REMOVIDO (% E EM KG/M³) PARA OS 9 CICLOS DE DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO SALINA DE 10 G/L COM 1 V DE TENSÃO APLICADA. ELÉTRODOS + DISPOSITIVO CDI NO BANHO ULTRASSÔNICO.	68
TABELA 5-3 - SAL REMOVIDO (% E EM KG/M³) PARA OS 9 CICLOS DE DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO SALINA DE 10 G/L COM 1 V DE TENSÃO APLICADA. ELÉTRODOS A -1 V E 0 V NO PROCESSO DE REGENERAÇÃO.	70
TABELA 5-4 - SAL REMOVIDO (% E EM KG/M³) PARA OS 9 CICLOS DE DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO SALINA DE 10 G/L COM 1 V DE TENSÃO APLICADA. QUATRO ETAPAS NO PROCESSO DE REGENERAÇÃO	71
TABELA 5-5 - SAL REMOVIDO (% E EM KG/M³) PARA OS 9 CICLOS DE DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO SALINA DE 10 G/L COM 1 V DE TENSÃO APLICADA. PROCESSO DE REGENERAÇÃO A UMA FREQUÊNCIA DE 1Hz	72
TABELA 5-6 - SAL REMOVIDO (% E EM KG/M³) PARA OS 9 CICLOS DE DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO SALINA DE 10 G/L COM 1 V DE TENSÃO APLICADA. PROCESSO DE REGENERAÇÃO A UMA FREQUÊNCIA DE 100 Hz.	73
TABELA 5-7 - SAL REMOVIDO (% E EM KG/M³) PARA OS 9 CICLOS DE DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO SALINA DE 10 G/L COM 1 V DE TENSÃO APLICADA. PROCESSO DE REGENERAÇÃO A UMA FREQUÊNCIA DE 10000 Hz.	74

TABELA 5-8 - SAL REMOVIDO (% E EM KG/M ³) PARA OS 9 CICLOS DE DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO SALINA DE 10 G/L COM 1 V DE TENSÃO APLICADA. PROCESSO DE REGENERAÇÃO A UMA FREQUÊNCIA DE 100 HZ E A 1,8 V DE TENSÃO.....	75
TABELA 5-9 - SAL REMOVIDO (% E EM KG/M ³) PARA OS 9 CICLOS DE DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO SALINA DE 10 G/L COM 1 V DE TENSÃO APLICADA. PROCESSO DE REGENERAÇÃO A UMA FREQUÊNCIA DE 100 HZ E A 3 V DE TENSÃO.	76
TABELA 5-10 - SAL REMOVIDO (% E EM KG/M ³) PARA OS 9 CICLOS DE DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO SALINA DE 10 G/L COM 1 V DE TENSÃO APLICADA. PROCESSO DE REGENERAÇÃO COM ELÉTRODOS IMERSOS DURANTE 1 HORA.	78
TABELA 5-11 - SAL REMOVIDO (% E EM KG/M ³) PARA OS 9 CICLOS DE DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO SALINA DE 10 G/L COM 1 V DE TENSÃO APLICADA. PROCESSO DE REGENERAÇÃO COM ELÉTRODOS IMERSOS DURANTE 24 HORAS.....	79
TABELA 6-1 - SAL REMOVIDO (% E EM KG/M ³) PARA OS 9 CICLOS DE DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO SALINA DE 10 G/L COM 1 V DE TENSÃO APLICADA. ELÉTRODOS COM MEMBRANAS DE TROCA IÔNICA.	83
TABELA 6-2 - SAL REMOVIDO (% E EM KG/M ³) PARA OS 9 CICLOS DE DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO SALINA DE 10 G/L COM 0,8 V, 1 V, 1,2 V E 1,4 V DE TENSÃO APLICADA. ELÉTRODOS COM MEMBRANAS DE TROCA IÔNICA.....	85
TABELA 6-3 - SAL REMOVIDO (% E EM KG/M ³) PARA OS 9 CICLOS DE DESSALINIZAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO SALINA DE 10 G/L COM 1 V DE TENSÃO APLICADA. ELÉTRODOS COM MEMBRANAS DE TROCA IÔNICA IMERSOS NUM BANHO ULTRASSÔNICO.....	86

Capítulo 1

1. Introdução

1.1. Enquadramento

A presente dissertação insere-se no curso Mestrado Integrado em Engenharia Eletrónica Industrial e Computadores da Universidade do Minho. Tratando-se de um projeto de investigação, este visa promover a capacidade de iniciativa e decisão, pensamento e espírito crítico.

Esta dissertação incide sobre a dessalinização da água utilizando o método de desionização capacitiva (*capacitive deionization* - *CDI*) e visa o estudo e experimentação do mesmo.

A elaboração desta dissertação começou com a recolha de informação e revisão bibliográfica sobre o assunto, seguindo-se o planeamento e execução da componente laboratorial, e terminando com a elaboração do presente documento.

1.2. Motivação

Atualmente muitos países no mundo sofrem graves problemas de escassez de água doce. De momento, cerca de 25% da população mundial não tem acesso à qualidade e/ou quantidade de água satisfatória. De acordo com a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE) e a Organização das Nações Unidas (ONU), prevê-se que cerca de dois terços da população mundial venham a enfrentar problemas de escassez de água doce em 2025, afetando praticamente todos os países do mundo, incluindo os países desenvolvidos. Estas previsões têm como fundamento o aumento da população mundial, a poluição, a melhoria das condições de vida, juntamente com a expansão das atividades agrícolas e industriais. Postas estas condições, torna-se urgente encontrar formas alternativas de obtermos água doce, de forma a suprir as necessidades futuras.

Apesar de $\frac{3}{4}$ da superfície terrestre ser composta por água, cerca de 97% desta corresponde a água dos oceanos (imprópria para consumo humano, industrial e agrícola), 2% corresponde a calotes polares e locais de difícil acesso, restando apenas 0,5% (água potável) para uso das necessidades da população mundial.

A escassez de água torna-se, cada vez mais, um importante desafio para a população mundial. A falta de água dificulta o desenvolvimento económico dos países, prejudica a saúde humana e promove a degradação ambiental. Alguns países do Médio Oriente e Norte de África já sofrem com este problema. Por conseguinte, este problema tem sido objeto de intensa investigação. A escassez de água pode ser combatida, por um lado, pela melhoria da eficiência do uso da água, e por outro, através da implementação de tecnologias e políticas que encorajem a conservação e reutilização da água. A resolução deste problema passa, essencialmente, pela melhoria da eficiência e conservação da água disponível, bem como pelo aumento da oferta.

Hoje em dia, alguns países já dependem de tecnologias de dessalinização de forma a satisfazer as suas necessidades de água doce. No Médio Oriente, em países como Arábia Saudita, Emirados Árabes Unidos e Kuwait, a dessalinização da água do mar é um importante método de se obter água doce.

A capacidade de dessalinização no mundo está praticamente concentrada em 12000 instalações, situadas, na sua maioria, em países ricos em energia. Por exemplo no Kuwait, praticamente todo o seu abastecimento de água doce provém de processos de dessalinização. Por outro lado, muitos países em desenvolvimento não possuem recursos de riqueza ou de energia para instalação de infraestruturas capazes de realizar estes processos. Nos Estados Unidos, por volta de 1996, existiam cerca 180 infraestruturas de dessalinização, sendo grande parte delas assente no processo de Osmose Reversa. Por essa altura a taxa de crescimento anual da capacidade de processos de Osmose Reversa aumentou em cerca de 18%, e a capacidade de dessalinização por eletrodialise chegou aos 25%. Essa produção, no entanto, estagnou uma vez que nessa altura não existiam necessidades reais.

Em suma, a luta contra a escassez de água atual exige a implementação de uma série de medidas de conservação e eficiência. Do ponto de vista global, a dessalinização vai ter um impacto significativo sobre o abastecimento de água, necessitando-se, por isso, de um forte investimento dos países mais ricos para o desenvolvimento deste tipo de tecnologias.

1.3. Objetivos

Esta dissertação tem como objetivo a conversão de água do mar (que possui salinidade de aproximadamente 35.000 mg por litro) em água doce (menos de 600 mg por litro) através de um processo de dessalinização capacitiva (CDI) e de forma automática. O método CDI trata-se de um processo eletroquímico que consiste da adsorção de iões na dupla camada elétrica formada na interface eletrodo – solução, criada pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos situados opostamente um ao outro. Pretende-se estudar o efeito do modo operacional (diferentes tensões nos eletrodos, diferentes tempos de dessalinização e CDI com membranas) na adsorção dos iões de sódio (Na^+) e de cloreto (Cl^-) em soluções aquosas de NaCl de elevada (~ 30 g/L) e moderada/baixa salinidade (~ 10 g/L). Cada ciclo de adsorção de iões é acompanhado por um processo de regeneração dos eletrodos. O rendimento da dessalinização está fortemente dependente da eficiência da regeneração dos eletrodos. Diferentes métodos de regeneração dos eletrodos irão ser considerados no sentido de se avaliar aquele que conduz a um processo de dessalinização mais eficiente. Todos os processos de dessalinização irão ser avaliados em termos da taxa de remoção dos iões e do consumo energético. Como consequência destes estudos, pretende-se que o sistema de dessalinização seja autónomo. O sistema irá ser controlado por um microcontrolador responsável pela condução da solução salina de reservatório em reservatório, pela remoção dos iões de sal da solução, pela regeneração dos eletrodos e pela medição dos níveis de salinidade em cada ciclo de dessalinização realizado. O sistema criado não tem como objetivo competir com infraestruturas de dessalinização de grande escala, mas sim permitir a sistemas de pequena e média escala obter processos de dessalinização com boa eficiência energética e recorrendo a materiais de baixo custo.

1.4. Organização da dissertação

Esta dissertação inicia-se com um capítulo referente à Introdução, que permite ao leitor ter uma ideia geral do projeto desenvolvido bem como das áreas científicas envolvidas. Também neste capítulo encontram-se as razões que motivaram a realização desta dissertação bem como os seus objetivos.

No segundo capítulo apresenta-se o estado da arte referente às técnicas de dessalinização mais utilizadas. Aqui pode-se encontrar informação como os princípios de funcionamento, vantagens e desvantagens de processos de dessalinização por destilação, dessalinização por membrana e dessalinização pelo processo de CDI. Em relação ao processo CDI é realizada uma análise aprofundada, desde a sua história, evolução da técnica, procedimentos experimentais e modos de funcionamento.

O terceiro capítulo destina-se a abordar os materiais e métodos utilizados na realização da componente experimental. Aqui encontra-se toda a informação referente aos elétrodos, solução salina e dispositivo CDI utilizado. Este capítulo aborda também diferentes métodos de aferir a salinidade da solução salina.

No quarto capítulo são descritas as experiências realizadas com o método CDI para diferentes salinidades. Os resultados são apresentados em termos de taxa de remoção de sal e de consumo energético. Serão também enumeradas as dificuldades encontradas na realização destas experiências.

No quinto capítulo encontra-se o estudo de diferentes processos de regeneração dos elétrodos, na tentativa de se obter um processo de dessalinização mais eficiente. Também neste capítulo encontra-se a informação referente ao consumo energético de cada um destes ciclos realizados.

No sexto capítulo são descritas todas as experiências realizadas com o método MCDI (CDI com utilização de membranas de troca iónica). Os resultados de dessalinização aqui obtidos (taxas de remoção de sal e consumo energético) são comparados com os resultados obtidos por CDI.

O sétimo capítulo refere-se ao dispositivo de dessalinização autónomo desenvolvido. É descrita a configuração do sistema utilizado, bem como a sua implementação. Neste capítulo encontra-se também a descrição do medidor de salinidade desenvolvido e os resultados obtidos.

Por fim, no oitavo capítulo são elaboradas as reflexões conclusivas sobre o trabalho efetuado ao longo da dissertação. São também apresentadas algumas propostas para continuação e melhoramento do trabalho realizado nesta dissertação.

Capítulo 2

2. Estado da arte

2.1. Introdução

Um processo de dessalinização da água do mar consiste na separação desta em duas soluções: uma solução salina e uma outra solução com baixa concentração de sais, possibilitando a sua utilização para consumo ou para atividades que recorrem a água doce. A dessalinização pode-se obter através da utilização de diferentes tecnologias, suportadas por uma fonte de energia. Destacam-se, entre outras, as técnicas de dessalinização por destilação e de por membrana. Neste capítulo será feita uma abordagem de alguns métodos usados, referindo os possíveis impactos ambientais bem como os custos associados a cada metodologia.

2.2. Dessalinização por destilação

Todos os processos de destilação térmicos têm como grande desvantagem a grande quantidade de energia necessária (cerca de 2200 kJ/kg) para a evaporação da água salgada, quando teoricamente a energia mínima necessária para este tipo de processo deveria ser muito mais baixa (3-7 kJ/kg), o que revela uma grande ineficiência energética [1]. Nestes processos, geralmente, são utilizadas várias caldeiras onde a temperatura vai sendo menor em cada fase do processo, e onde a transferência de calor entre câmaras é fundamental para a redução dos custos energéticos. Desta forma, para se aproximar dos custos teóricos aconselhados, seria necessário utilizar centenas de câmaras, tornando, deste modo, este tipo de tecnologia pouco viável. No entanto as tecnologias de destilação são processos com uma grande maturação, uma vez que são estudados e aplicados há mais de 50 anos. Este tipo de processos encontram-se essencialmente em países do Médio Oriente, onde o petróleo é abundante, sendo o recurso essencial para produzir a energia despendida durante o processo, ou em situações onde a simplicidade e a confiabilidade imperam [2].

2.2.1. Destilação por multi-estágios

O método de destilação multi-estágios (*multi-stage flash distillation- MSF*) é um processo de evaporação instantânea que se dá ao longo de um conjunto de sucessivas câmaras. Neste método, a água salgada evapora-se através da redução da pressão atmosférica e do aumento da temperatura em cada uma das câmaras.

O processo MSF encontra-se ilustrado no esquema da **figura 2-1**. Este processo inicia com a circulação de água salgada por uma tubagem que está envolta num ambiente de vapor quente, aquecendo assim essa mesma água que circula nos tubos. Em seguida a água entra numa caldeira (considerada como primeiro estágio), para que esta aqueça a uma temperatura entre os 90°C – 120°C, para que posteriormente esteja pronta para passar em cada uma das câmaras seguintes. A elevada temperatura que se faz sentir no interior de cada câmara faz com que uma parte da água vaporize instantaneamente. O vapor de água condensa e precipita num depósito dentro de cada câmara que será responsável por conduzir a água doce para o exterior da câmara. A água salgada restante passa para a câmara seguinte, onde o processo ocorre agora a uma temperatura e pressão ambiente inferior ao estágio anterior (ou câmara anterior). As restantes fases processam-se de uma forma semelhante até que a água salgada atinja valores de concentração de sais muito elevados (água saturada em sal), sendo esta enviada para o meio recetor [3]. Tipicamente, este método de destilação pode conter entre quatro a quarenta câmaras onde se realiza o aquecimento, a evaporação e a condensação dos vapores. O MSF é um processo com capacidade de tratamento de uma grande quantidade de água, no entanto, é uma técnica muito dispendiosa uma vez que necessita de uma grande quantidade de energia para alimentar o processo [1].

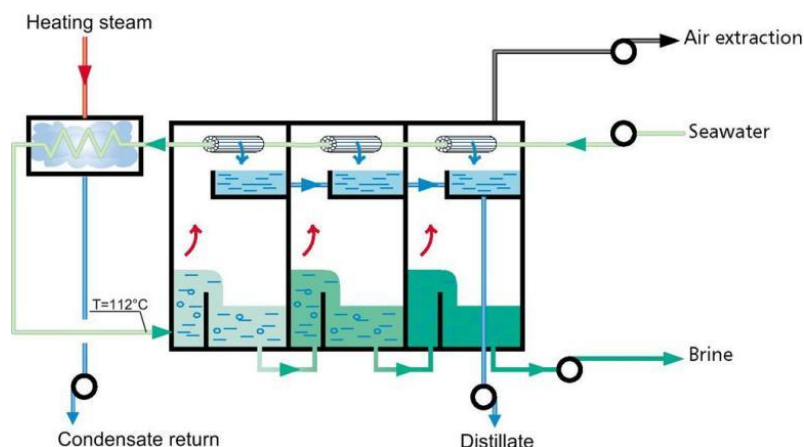


Figura 2-1 - Esquema do processo de dessalinização MSF [4]

2.2.2. Destilação por Multi-Efeito

O processo de destilação por Multi-Efeito (*Multi-effect distillation-MED*) [5] é um método semelhante ao MSF, uma vez, que utiliza um conjunto de sucessivas câmaras de forma a evaporar a água salina em cada um dos estágios. O número de câmaras neste processo varia normalmente entre oito a doze estágios. Cada um dos estágios tem uma pressão ambiente ajustada a níveis inferiores à pressão atmosférica, de forma a permitir a evaporação da água numa temperatura inferior àquela que é necessária ao nível do mar. Cada câmara é atravessada por um feixe de tubos que estarão a uma temperatura elevada. A temperatura máxima de operação neste tipo de processo é na ordem dos 60°C .

O processo MED está ilustrado no esquema da **figura 2-2**. O funcionamento do processo MED consiste na dispersão de água salgada sobre um feixe de tubos quentes. Parte dessa água, evapora com o calor. O vapor de água quente segue por um feixe de tubos que interliga as duas câmaras, de forma a aquecer essa tubagem, que será responsável por realizar o mesmo processo no estágio seguinte. A água que não evapora cai no fundo e é bombeada para o estágio seguinte onde começa novamente o ciclo do processo MED. Neste método apenas o feixe de tubos inicial é aquecido externamente por uma caldeira. Ao longo deste processo a temperatura e a pressão ambiente diminui gradualmente nos sucessivos compartimentos, de forma a reduzir a temperatura de ebulição da água e consequentemente, promover uma redução dos custos de energia. O processo termina quando o vapor não atinge

temperatura suficiente para aquecer a tubagem seguinte que será responsável pela evaporação da água salina naquele compartimento [3].

Esta técnica tem capacidade para dessalinizar grandes quantidades de água salgada. Em termos de custos é menos dispendiosa do que outras técnicas (MSF ou Osmose Inversa (que irá ser abordada na secção 2.3.1)), uma vez que possui um consumo elétrico mais reduzido (cerca de 40 – 60 kWh/m³ de água produzida) [3].

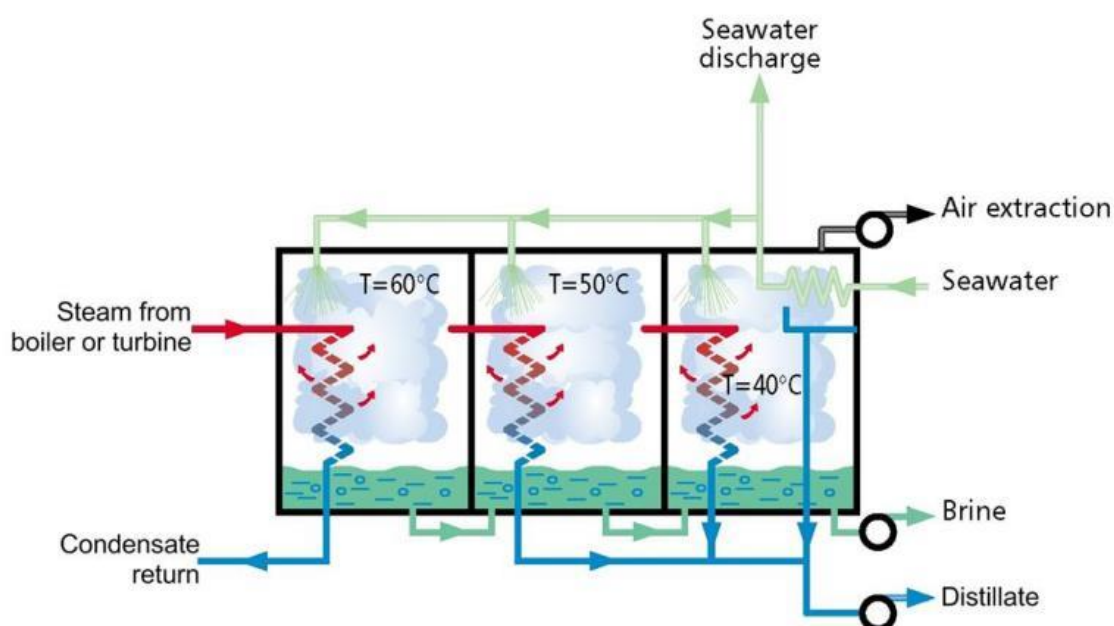


Figura 2-2 - Esquema do processo de dessalinização MED [6]

2.2.3. Destilação por Energia Solar

O uso da energia solar para dessalinizar a água do mar tem sido alvo de extensiva investigação e utilização ao longo do tempo. Este método implica grandes áreas de terreno para exposição da água salina ao sol, para que se obtenha quantidades consideráveis de água destilada. É uma solução interessante, pois os custos de energia são muito baixos. Contudo, trata-se de uma técnica que está sujeita às condições climáticas, que nem sempre são as mais favoráveis à realização do processo [7].

Nesta tecnologia a água do mar é depositada dentro de um tanque com uma cobertura transparente, para permitir a passagem da radiação solar, que por sua vez, provocará um

aumento da temperatura dentro do recipiente. A longa exposição solar faz com que a água evapore e condense na superfície interior da cobertura, sendo recolhida por calhas situadas lateralmente, responsáveis por conduzir a água para fora do recipiente (ver **figura 2-3**).

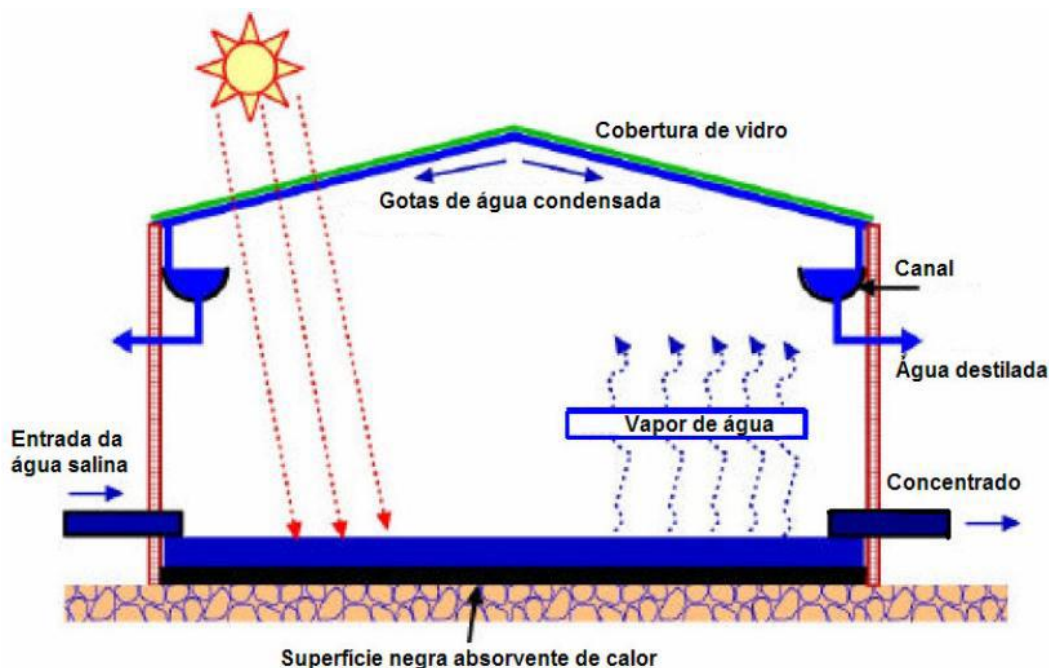


Figura 2-3 - Esquema do processo de dessalinização por energia solar [8]

A destilação por compressão de vapor e o congelamento são também processos de dessalinização por destilação, no entanto, não serão alvo de abordagem nesta dissertação.

2.3. Dessalinização por Membrana

Como processos de dessalinização por membrana, destacam-se a osmose inversa/reversa (*Reverse osmosis* - *RO*) e a eletrodialise. O processo *RO* é atualmente o processo de dessalinização mais utilizado, sendo responsável por grande parte da água dessalinizada. Daí esta tecnologia ser alvo de uma intensa investigação tanto a nível de melhoramento das membranas, quer no aumento da sua eficiência energética [9].

Por sua vez, a eletrodialise trata-se de uma técnica de menor relevo, encontrando-se essencialmente em aplicações onde os níveis de sal na água são reduzidos, uma vez que o seu consumo energético é proporcional à quantidade de sal existente na solução salina. Devido a

esta limitação, esta tecnologia contribuirá de forma reduzida para o crescimento da dessalinização de água, a menos que se encontrem soluções para este problema [10].

2.3.1. Osmose Inversa ou Reversa

O processo de osmose inversa ou reversa surgiu por volta de 1970 como concorrente do processo de dessalinização MSF. O processo de osmose é um processo físico em que a água se movimenta entre dois meios com concentrações diferentes de soluto (neste caso o sal), separados por uma membrana semipermeável (permite somente a passagem das moléculas de água). Neste processo, a água passa de um meio de menor concentração de soluto para meio com maior concentração de soluto (processo inverso da osmose direta). Na osmose, o processo finaliza-se quando os dois meios ficam com a mesma concentração de soluto (situação de equilíbrio – equilíbrio osmótico). No processo de Osmose Reversa (*reverse osmosis* - RO), a pressão osmótica é superada através da aplicação de uma pressão externa superior à pressão osmótica da água. Assim, a água flui no sentido inverso ao do fluxo natural da osmose, atravessando a membrana e deixando para trás os sais contidos na solução salina. A **figura 2-4** ilustra estas as três situações (osmose direta, equilíbrio osmótico e osmose inversa).

O primeiro objetivo para a concretização deste processo foi o desenvolvimento de uma membrana que obtivesse resultados satisfatórios com águas salobras (água com mais sais dissolvidos que a água doce e menos que a água do mar), e posteriormente para água salgada. Este desenvolvimento prosseguiu nas décadas seguintes obtendo-se uma série de melhorias permitindo uma elevada redução de custos com os materiais e também com o processo. Com este progresso, as membranas começaram a apresentar uma melhoria na sua resistência à compressão, maior durabilidade, melhor fluxo de água e com menos salinidade [3].

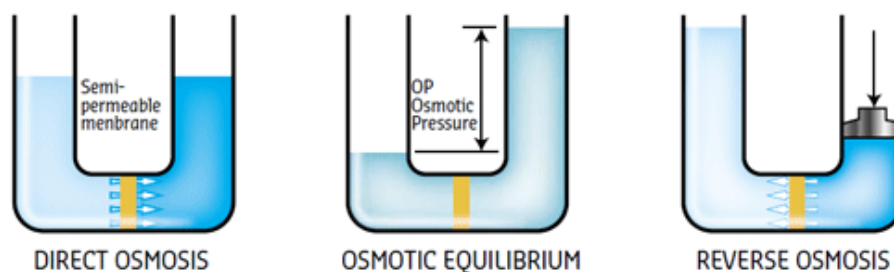


Figura 2-4 - Princípios de funcionamento dos processos de osmose direta e de osmose reversa [11]

Este processo não necessita de um processo de aquecimento, necessitando apenas de energia para exercer a pressão externa sobre a água do mar. Um equipamento de osmose inversa é composto essencialmente pelos seguintes quatro componentes: sistema de pré tratamento da água do mar, sistema de bombagem de água do mar a alta pressão, uma membrana de separação e um sistema de pós tratamento para água (ver **figura 2-5**) [9].

O funcionamento deste tipo de tecnologia inicia-se com a condução da solução salina para um sistema responsável por remover e filtrar todos os resíduos de lixo contidos na água do mar. O sistema de pré-tratamento a ser utilizado depende das características da água do mar, do tipo de membrana e da qualidade da água que se pretende. Essa filtragem é necessária para eliminar todos os resíduos de tamanho superior a $10\mu\text{m}$, bem como para proteção da integridade do sistema de bombeamento. O sistema de bombeamento, por sua vez, é responsável pelo aumento da pressão (50-80 bar) da água pré-tratada. A membrana semipermeável deve ser capaz de suportar a pressão a que será sujeita, de forma a restringir a passagem de sais dissolvidos, permitindo apenas a passagem da água. A água saturada em sal é descarregada para o mar. O sistema de pós-tratamento tem o objetivo de ajustar o valor de pH da água, desinfecção e a remoção de gases dissolvidos [1].

Os principais aspetos para adoção deste tipo de tecnologia são: quantidade de água para tratamento, percentagem de recuperação de água, o tempo de vida da membrana, o consumo de energia, e a temperatura da água de alimentação.

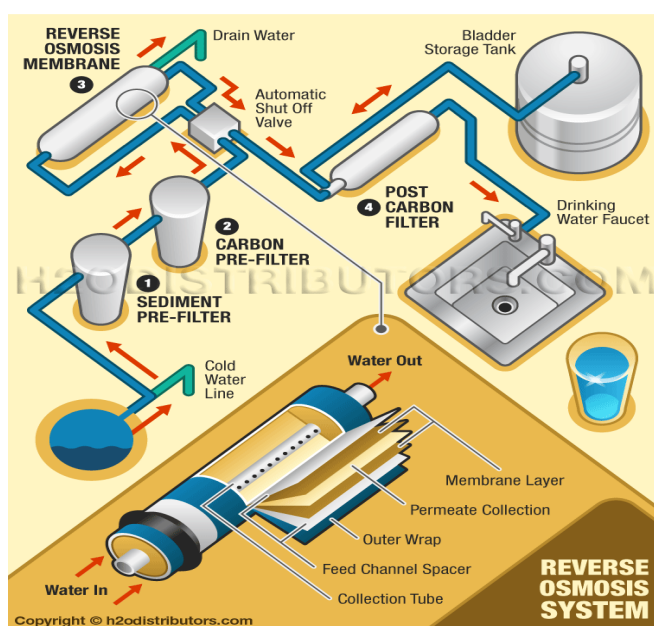


Figura 2-5 - Elementos necessários em um processo de dessalinização por osmose reversa [12]

Os processos de Osmose Reversa (RO), de destilação multi-estágios (MSF) ou destilação multi-efeito (MED) constituem mais de 90% da capacidade mundial de dessalinização de água. As principais barreiras inerentes a estas tecnologias de dessalinização são o consumo energético e os custos referentes às infraestruturas, o que exclui a possibilidade de uma produção e distribuição de água potável de forma económica. Os custos em termos energéticos rondam desde os 3,6 – 5,7 kWh para o RO, 23,9 – 96 kWh para o MSF e 26.4 – 36.7 kWh para o MED por metro cúbico de água “limpa” produzida. No entanto, nestes custos não estão incluídos as infraestruturas necessárias e os custos extra que estão inerentes a uma produção em larga escala [13].

2.3.2. Eletrodiálise

O processo de eletrodiálise (*Electrodialysis* - ED) [10] para dessalinização de água salgada surgiu à cerca de três décadas atrás. Desde então tem-se desenvolvido praticamente apenas projetos de pequena e média dimensão. O processo consiste na aplicação de uma corrente elétrica de forma a remover o sal da água salgada (ver **figura 2-6**). As moléculas de cloreto de sódio (NaCl) dissociam-se em iões, indo os de sódio (Na^+) para o polo negativo e os de cloro (Cl^-) para o polo positivo. Este processo para além da utilização de energia elétrica, requer o uso de membranas especiais, e semipermeáveis catiónicas e aniónicas. As membranas são colocadas paralelamente e alternadamente formando vários compartimentos. As catiónicas permitem a passagem apenas de iões positivos, enquanto as aniónicas permitem a passagem de iões negativos. Devido ao campo elétrico formado entre os dois polos, que se encontram situados um no primeiro compartimento e o outro no último, os iões migram para os respetivos polos, atravessando as membranas ou sendo por elas retidos, obtendo-se, assim, compartimentos com água potável. As membranas utilizadas no processo de ED estão sujeitas a incrustações, e, portanto, é geralmente necessário um pré-tratamento da água de alimentação [1]

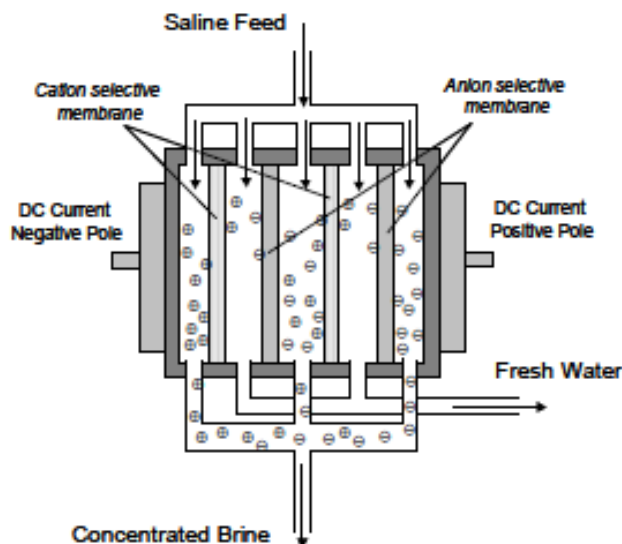


Figura 2-6 - Esquema de funcionamento de um processo de dessalinização por eletrodialise [1]

Estes dois processos apresentam vantagens e desvantagens. O equipamento necessário para o processo de evaporação é muito simples e permite obter água doce de elevada pureza. No entanto, o custo energético é elevado. Além disso, no processo de troca iónica, forma-se inevitavelmente uma solução de sal saturada (solução-desperdício) e torna-se muito difícil manter um fluxo de água constante devido ao constante entupimento das membranas [14], [15]. Como resposta a estes problemas, têm sido realizados vários estudos no método de desionização capacitiva (*capacitive deionization-CDI*) [16]–[19]. Este método de dessalinização corresponde à tecnologia aplicada nesta dissertação e será alvo de uma descrição mais detalhada na secção seguinte (secção 2.4.1).

2.4. Dessalinização por eléctrodos

Atualmente têm sido estudadas novas tecnologias para a dessalinização da água do mar, de forma a colmatar as lacunas apresentadas pelas técnicas mais antigas. Uma das técnicas mais promissoras é a desionização capacitiva (*capacitive deionization - CDI*), tecnologia que será abordada, analisada e aplicada ao longo desta dissertação.

2.4.1. Método de desionização capacitiva (CDI, sigla em inglês)

O método de desionização capacitiva (*capacitive deionization* - CDI) tem emergido ao longo dos anos como um método alternativo para a remoção dos iões de uma solução aquosa. Trata-se de um método eficiente em termos energéticos, envolve tecnologia de baixo custo e leva à obtenção de água com um baixo teor de sal [20]. No entanto, esta tecnologia tem-se revelado eficaz, ao longo dos anos, para a dessalinização de água com um baixo ou moderado teor de sal (abaixo dos 10g/L), para vários tipos de elétrodos [21]. No caso desta dissertação, as experiências de dessalinização foram realizadas para soluções de NaCl de 30g/L e 10 g/L, no sentido de averiguar a eficiência deste processo para estas salinidades.

O princípio de funcionamento desta tecnologia assenta na utilização de um par de elétrodos porosos situados opostamente um ao outro, unidos por uma diferença de tensão elétrica, que será responsável pelo armazenamento dos iões de sal nos elétrodos. A solução salina flui por um canal que separa fisicamente os dois elétrodos. O mecanismo básico de um processo de desionização capacitiva é mostrado na **Figura 2-7**.

O seu funcionamento passa pela remoção dos iões de sal da solução salina, ao contrário de outros métodos que se baseiam na remoção da água, ao invés do sal. Além disso, a libertação de energia durante a regeneração do elétrodo pode ser utilizada para carregar uma célula vizinha responsável pela eletrossorção iónica [22], sendo deste modo possível a recuperação de energia. O processo de CDI é essencialmente composto por duas etapas, numa primeira fase ocorre a eletrossorção iónica, onde ocorre a remoção dos iões de sal que são imobilizados no par de elétrodos utilizados. Na fase seguinte, ocorre a dessorção dos iões de sal do par de elétrodos, permitindo assim a regeneração dos elétrodos.

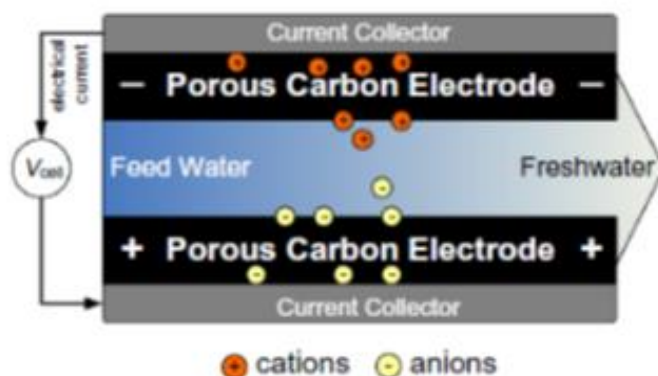


Figura 2-7 - Esquema de funcionamento de um processo de dessalinização por CDI [23]

O processo CDI trata-se de um método de dessalinização eficiente em termos energéticos pois recorre a baixas tensões (entre 1 a 2V), tensões estas que não permite a ocorrência de eletrólise da água (por volta dos 2V). Além disso, este processo é amigo do ambiente pois não exige a utilização de produtos químicos nem de bombas de alta-pressão [20], [24].

Nas últimas décadas, a grande maioria das pesquisas recaíram sobre mecanismos de armazenamento de energia capacitiva, deixando a técnica CDI um pouco esquecida. No entanto, a aplicação deste tipo de tecnologia para dessalinização, já havia sido testada e documenta desde os anos de 1960, e era denominado por desmineralização eletroquímica. Apenas recentemente, o interesse sobre esta tecnologia aumentou exponencialmente, existindo já várias empresas que comercializam produtos com tecnologia CDI implementada.

O processo CDI baseia-se na formação de uma dupla camada elétrica (*electrical double layer*-EDL) [25] entre os elétrodos porosos. A formação EDL é responsável pelo armazenamento de energia capacitiva e também pelo mecanismo de extração e imobilização dos iões de sal nos elétrodos [20].

Depois da capacidade máxima de armazenamento dos elétrodos ser atingida, segue-se a segunda fase do processo, de forma a regenerar os elétrodos. Os iões de sal são libertados do eléctrodo, bastando para isso inverter a polaridade da tensão elétrica aplicada. Desta forma é produzido um pequeno curso de água enriquecido em iões de sal, permitindo aos elétrodos recuperar a sua capacidade de absorção inicial de iões.

Idealmente, sem a presença de reações químicas, este processo é puramente físico, permitindo assim que os dispositivos de CDI possam ter um longo tempo de vida e com baixo custo de manutenção. Comparativamente aos primeiros trabalhos realizados no século 20, esta técnica apresenta muitas alterações e aperfeiçoamentos, tais como, a inclusão de membranas (MCDI) [26] na face dos elétrodos para um melhor rendimento na acumulação de iões; a anulação do fluxo durante a libertação dos iões de sal [27]; a libertação de sal a partir da troca de polaridade da tensão elétrica [28]; o modo de operação com corrente constante [29]; a recuperação de energia a partir do ciclo de dessalinização [30], [31]. No que se refere ao dispositivo, novos materiais e novos *designs* têm surgido de forma a melhorar o processo, no entanto, a escolha do melhor material e do melhor *design* ainda continua a ser um desafio. A escolha do material do eléctrodo depende essencialmente do desempenho requerido (capacidade

de dessalinização, concentração final de sal) e considerações de custos (eficiência, custo de material, tempo de vida) [23].

2.4.2. História e Evolução do processo CDI

O primeiro trabalho de dessalinização da água por "desmineralização eletroquímica da água" surgiu no início da década de 1960 e foi realizado por Blair, Murphy e os seus colegas de trabalho[32]. Este projeto durou toda aquela década. Durante esse período, os elétrodos foram classificados de acordo com sua representação iónica, e assumiu-se que os iões só podiam ser removidos da água quando os grupos químicos específicos presentes nessa superfície se submetessem a uma redução ou a uma oxidação, e seguida de uma ligação iónica entre o ião em solução e o grupo ionizado na superfície de carbono. De acordo com o estudo realizado por M.Blair *et al.* [32] a maior parte dos materiais de grafite e outras formas de carbono, quando utilizados como material de elétrodo, formam um catião de resposta. Isto devia-se à presença do par quinina-hidroquinona e de outro catião seletivo supostamente dos grupos superficiais. Esta foi a razão que justifica a demora no desenvolvimento do processo de CDI. O principal foco incidiu no desenvolvimento de um método capaz de fazer a distinção entre o catião e o anião da natureza seletiva dos elétrodos, e na preparação de um elétrodo de anião de resposta, nomeadamente, pela incorporação de moléculas orgânicas [33].

Alguns anos mais tarde o mecanismo de “desmineralização capacitiva” foi estudado por H. Evans *et al.* [34] utilizando a análise de equilíbrio “coulométrica”. Esse estudo iniciou a discussão sobre a extensão da adsorção de iões pelos elétrodos na ausência de uma diferença de tensão elétrica externa. Os autores inicialmente assumiram que para a desmineralização da água, é necessário que ocorram reações faradaicas [35] no lado do cátodo, de forma a ocorrer a adsorção de hidrogénio e gerar iões de hidroxilo. Posteriormente, as condições básicas criadas pelos iões de hidroxilo proporcionaram as condições necessárias para a ionização de grupos de ácidos fracos, seguida pela reação de desmineralização baseada num mecanismo de trocas iónicas. Durante o processo de regeneração, a tensão elétrica foi invertida com o intuito de diminuir o pH, e de maneira a libertar os iões removidos anteriormente.

O primeiro estudo detalhado usando uma descrição matemática do processo de desmineralização com base num mecanismo capacitivo foi apresentada por G. Murphy *et al.* [36]. Neste trabalho de equilíbrio e de transporte de massa, as equações são combinadas para

descrever a concentração de sal em função do tempo, e o modelo é utilizado para descrever os dados experimentais obtidos sob as várias condições de operação. Posteriormente, ocorreu um novo estudo realizado por G. Murphy *et al.* [37] focado sobre as propriedades de materiais de carbono, que seriam utilizados como elétrodos após um tratamento químico. Esse tratamento químico era baseado por exemplo, em uma mistura de ácido sulfúrico com ácido nítrico concentrado, que permitiria verificar a influência destes no aumento da eficiência do processo. G. Murphy *et al.* concluíram assim que o catião de respoosta do elétrodo comportava-se como permutador de iões por causa dos grupos de carboxilo incorporados na superfície após o tratamento com o ácido. Estudos mais detalhados sobre a utilização destas práticas no processo de desmineralização eletroquímica foram relatados por S. Evans *et al.* [38] .

Em 1968, um estudo realizado por G. Reid *et al.* [39] mostrou a relevância comercial e o longo tempo de duração de uma unidade de desmineralização, sem perda substancial da capacidade de adsorção do sal ao longo do tempo. Além disso, demonstrou-se que para além de iões de cloreto de sódio, os iões de cálcio, de magnésio, de sulfato, de nitrato e iões de fosfato podem ser removidos de forma eficaz utilizando esta tecnologia.

No início da década de 1970, foi realizado um outro avanço no método da desmineralização eletroquímica por A. Johnson *et al.* [40], onde surgiu a teoria denominada por “potencial modulado de potencial de iões”, conhecida nos dias de hoje por dupla camada elétrica (EDL). No mesmo estudo, os autores sublinharam que as reações faradaicas que ocorrem entre a superfície do elétrodo com a solução salina, podem provocar a degradação do elétrodo prejudicando assim a eficiência do processo. Além disso, pela primeira vez, um estudo de custo reduzido indicara que a viabilidade económica do CDI, só era possível em casos onde fossem utilizados elétrodos estáveis.

Pela mesma altura, um outro estudo realizado por A. Johnson *et al.* [41] descreve o desenvolvimento de um elétrodo em carbono poroso para analisar a adsorção de iões, e a sua dependência da tensão de alimentação. Este trabalho concluiu que a capacidade de adsorção de iões do elétrodo depende essencialmente da capacidade elétrica, da área de superfície disponível e da tensão aplicada no elétrodo.

A partir da década de 1990, ocorreram um grande número de publicações focadas no desenvolvimento de um material de carbono eficaz para a desionização da água. Entre eles, o material que mais se destacou foram os elétrodos de aerogel de carbono desenvolvidos por P.

Farmer *et al.* [16]. Devido à sua estrutura monolítica, à grande área superficial e à boa condutividade, os elétrodos de aerogel de carbono foram considerados melhores relativamente aos sistemas tradicionais. Em 2006 surgiu a membrana capacitiva de desionização (*Membrane Capacitive Deionization* - MCDI) em uma patente desenvolvida por Andelman, que trouxe melhorias significantes na eficiência do processo [23]. A **figura 2-8** ilustra a evolução temporal do processo CDI.

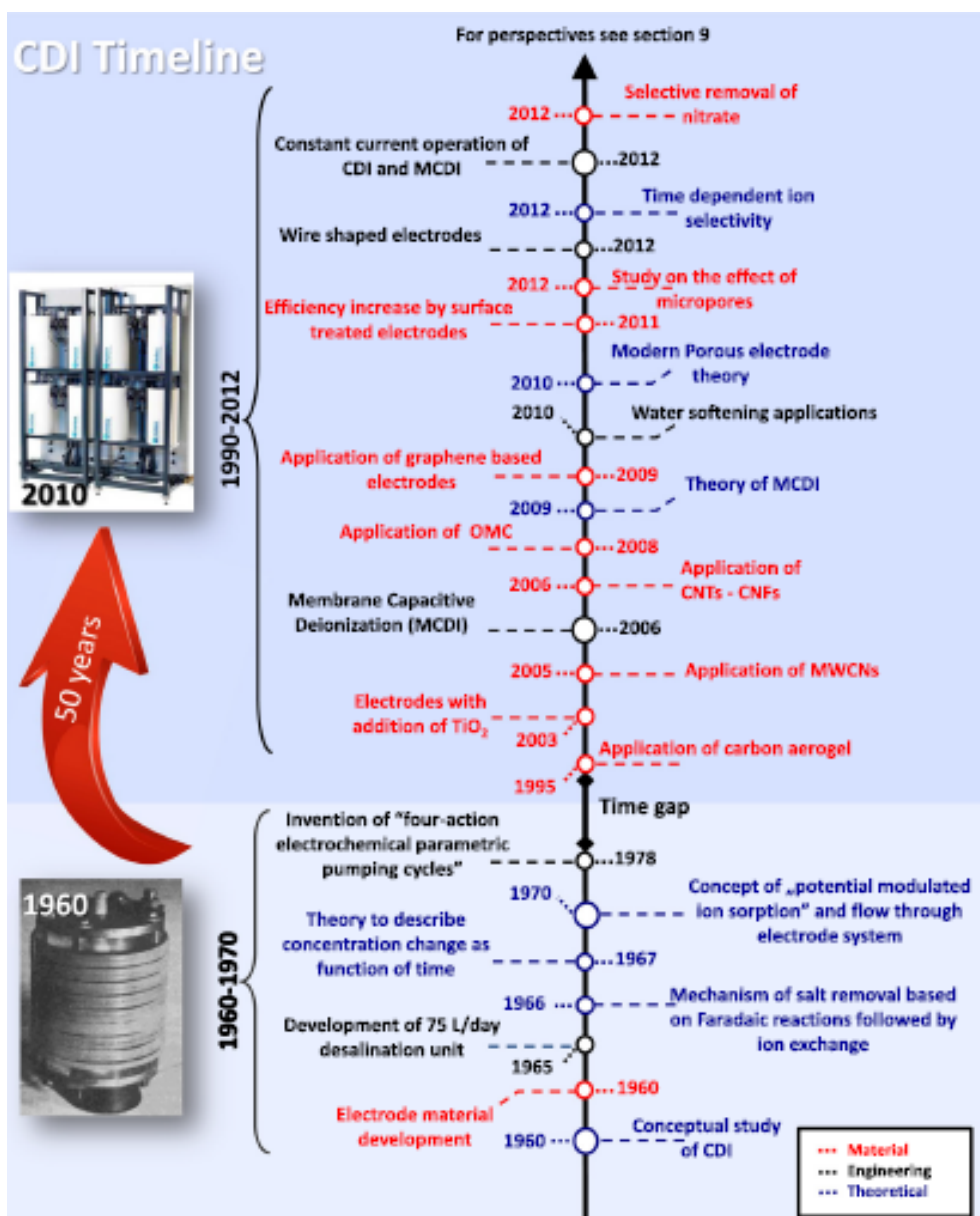


Figura 2-8 - Evolução temporal do processo CDI [23]

2.4.3. Procedimentos experimentais no método CDI

De todas as metodologias utilizadas no processo CDI, para a medição da dessalinização da água, é necessário medir os níveis de concentração de iões de sal ao longo do tempo. Esta medida pode ser realizada recorrendo a um conjunto de amostras de forma a analisar a composição iónica da água. Este procedimento é necessário em soluções com misturas de iões, como é o caso da maioria das fontes de água reais. Em situações onde a água apresente apenas iões de sal, a medida da condutividade da água é suficiente para saber os níveis de concentração de sal.

Esta tecnologia apresenta duas formas diferentes de efetuar a dessalinização de água, que são: *Single-Pass* e o *Batch-Mode*, em que a única diferença entre estas centra-se essencialmente na forma como a água circula no dispositivo que é responsável pela remoção de iões de sal [18].

2.4.3.1. Tecnologias “Single-pass” e “Batch-mode”

Na tecnologia *Single-Pass* a água encontra-se sempre em movimento, seguindo sempre um ciclo. Esse ciclo inicia-se com o armazenamento da água em um recipiente, que de seguida a conduz para dentro do dispositivo de forma à remoção dos iões de sal por parte dos elétrodos porosos com cargas elétricas. O próximo passo no processo passa pela medida da salinidade, localizada logo após a passagem da água pelo eletrodo. O valor da salinidade neste método começa logo a baixar (à medida que vai ocorrendo a adsorção dos iões de sal pelos elétrodos), no entanto, mais tarde, quando os elétrodos atingirem a sua capacidade máxima de adsorção, os valores da medida de salinidade voltam a subir. Após esta subida faz-se a remoção da água do dispositivo. Tendo em conta a medida da salinidade que a água apresenta, essa água pode ser conduzida para um recipiente onde a água apresenta os padrões pretendidos, ou então é novamente redirecionada para passar novamente pelo mesmo processo.

A tecnologia *Batch-Mode* funciona com a água imobilizada. Nesta técnica a água é colocada dentro de um tanque, onde posteriormente é realizada a medida da condutividade da água para verificação da quantidade de iões de sal retirados pelos elétrodos. Neste método existe o especial cuidado de utilização de um recipiente de pequenas dimensões, de forma a realizar-se uma correta medida do sal retirado. A **figura 2-9** retrata estes dois métodos.

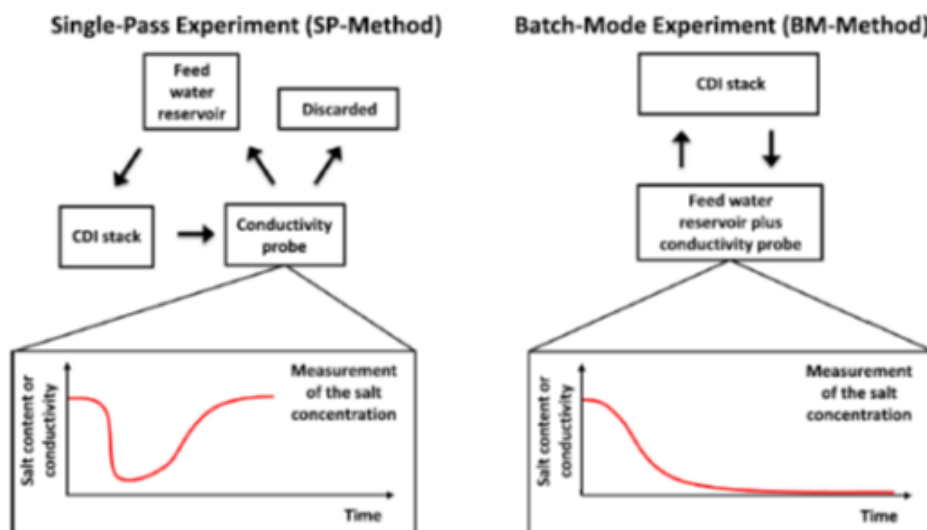


Figura 2-9 - Princípios de funcionamento do processo de CDI no modo de operação Single - Pass (à esquerda) e modo de operação Batch-Mode (à direita) [23]

2.4.3.2. CDI por membrana (MCDI, sigla em inglês)

A desionização capacitiva por membrana (*Membrane Capacitive Deionization* -MCDI) é um avanço na tecnologia por CDI com o intuito de aumentar a sua eficiência na adsorção de iões de sal. Esta técnica funciona exatamente como no CDI, com a diferença do acréscimo das membranas de troca iónica (*Ion Exchange Membrane* - IEMS) na frente dos eléctrodos. Esta técnica apresenta melhores resultados operacionais com a colocação de membranas em ambos os eléctrodos, embora se possa colocar membrana em apenas um dos eléctrodos. Estas membranas apresentam uma alta carga interna por causa dos grupos de ligação covalente (sulfonato ou aminas quaternário), permitindo assim uma facilidade acrescida para um tipo de ião (o ião contrário) e bloqueia o acesso para o ião de carga de sinal (o co-ião). Desta forma é colocada uma membrana de permuta catiónica em frente do eléctrodo que é polarizado negativamente, e uma membrana de permuta aniónica é colocada em frente do eléctrodo polarizado positivamente.

O princípio de funcionamento do MCDI é idêntico ao processo CDI, passando pela aplicação de uma tensão nos eléctrodos para a adsorção de iões, onde os contra-íões são adsorvidos nas camadas dos eléctrodos (EDLs), enquanto os co-íões são expelidos a partir dessa mesma camada. Em CDI, os co-íões após essa expulsão acabam no canal espaçador (espaço

entre elétrodos) o que provoca uma redução da eficiência do processo de dessalinização. Já no processo de MCDI, devido às membranas de permuta iónica, os co-iões que são expulsos são bloqueados pela membrana, não podendo abandonar a região do eléctrodo. Deste modo os contra-iões podem mover-se livremente para dentro e fora do eléctrodo, enquanto que o co-ião é bloqueado. No processo de MCDI o efeito de expulsão do co-ião realmente não ocorre, e por cada electrão transferido entre elétrodos, teoricamente uma molécula de sal será removida da solução salina.

As membranas podem ser incluídas como filmes independentes com espessuras entre os 200 e 500 μm , ou pode ser revestido diretamente sobre o eléctrodo com uma espessura de revestimento típico de 20 μm [26], [42].

O MCDI é assim um processo complicado e dinâmico, em que os detalhes moleculares e geométricos da estrutura do eléctrodo e das membranas de permuta de iónica são muito importantes, bem como os detalhes do perfil do recipiente. Desta forma ainda não existem modelos numéricos que incluam estes efeitos, uma vez que é difícil relacionar de forma dinâmica o fluxo da solução com efeitos de carga (equação de Navier-Stokes), com o transporte molecular de iões (equação de Nernst-Planck), com o campo eléctrico (equação de Poisson), bem como com correções para condições não ideais, tais como os efeitos de iões de volume, condições electrostáticas e possíveis processos de transferência de carga faradaica. **A figura 2-10** apresenta um esquema simplificado do funcionamento de um processo de dessalinização CDI por membrana.

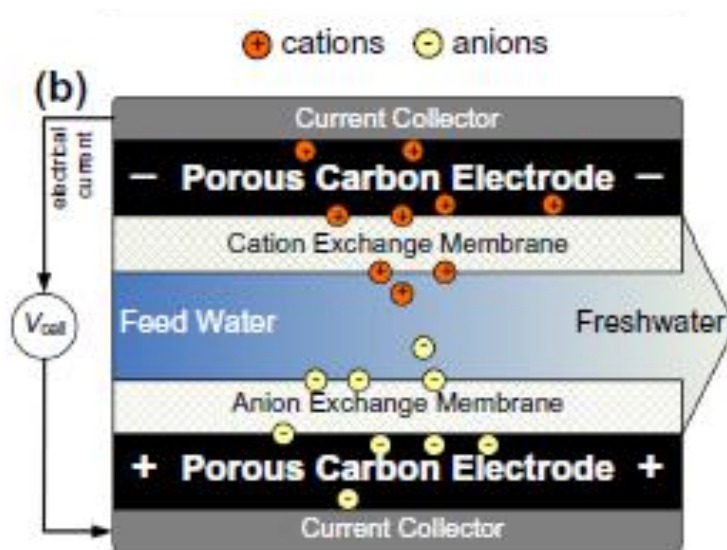


Figura 2-10 - Esquema de funcionamento de um processo de dessalinização por MCDI [23]

2.4.3.3. Tensão invertida vs. Tensão zero

O processo de dessalinização capacitiva é constituído por duas etapas, a primeira fase passa pela adsorção de iões de sal por parte dos eléctrodos, bastando para isso aplicar-lhes uma diferença de potencial constante. A segunda etapa consiste na remoção dos iões de sal que ficaram retidos nos eléctrodos, existindo dois métodos para realizar essa remoção: o RVD (*Reverse Voltage Desorption*) e o ZVD (*Zero Voltage Desorption*). O RVD consiste na remoção de iões de sal através da troca de polaridade nos eléctrodos. Em ZVD a remoção dos iões de sal é efetuada através da aplicação de tensão elétrica nula nos eléctrodos.

O processo de dessorção de iões de sal por RVD não é aplicado em CDI, uma vez que os iões que são libertados por um eléctrodo, outrora captados por este devido à polaridade da tensão aplicada, rapidamente serão absorvidos pelo outro eléctrodo [28].

O processo de dessorção de iões por ZVD é tanto aplicado em CDI como em MCDI. Neste método os contra-íões são expelidos a partir dos eléctrodos para o canal espaçador (espaço que separa os eléctrodos).

O processo RVD em MCDI apresenta um melhor rendimento em relação ao processo por ZVD, uma vez que não existe apenas a remoção de contra-íões, mas existe também uma dessorção a partir das camadas de EDLs, onde os co-íões são atraídos como *countercharge*, permitindo assim uma maior limpeza dos contra-íões da estrutura do eléctrodo [23].

2.4.3.4. Interface eléctrodo/eletrólito: Efeitos não-faradaicos e efeitos faradaicos

Em CDI o efeito capacitivo provocado pelo armazenamento de iões na dupla camada elétrica (EDL), não é o único processo eletroquímico existente neste método. Existem assim seis processos eletroquímicos que podem ocorrer no CDI, que podem ou não influenciar o seu desempenho, bem como provocar uma redução da eficiência do dispositivo a longo prazo. Alguns dos parâmetros a ter em conta são os seguintes: a tensão elétrica aplicada, o material utilizado como eléctrodo, o teor de oxigénio da água bem como o seu pH. Alguns destes processos eletroquímicos estão diretamente ligados ao processo de CDI (armazenamento capacitivo de iões e a cinética de iões), enquanto outros devem ser minimizados de forma a não influenciar o desempenho do processo (processos que conduzem à formação de subprodutos químicos ou flutuações do pH da água produzida). Assim, o sistema deve ser dimensionado de

forma a otimizar a estabilidade do desempenho do eletrodo, a eficiência energética e redução das flutuações do pH da água. Os seis processos identificados em seguida podem ser divididos em dois grupos: as reações não-faradaicas e as reações faradaicas. A distinção entre estas deve-se à participação ou ocorrência de reações eletroquímicas por parte dos eletrões na presença de reagentes ou subprodutos que possam surgir, como no caso das reações faradaicas [23]. As reações não-faradaicas estão associadas com o movimento dos iões do eletrólito, reorientação dos dipolos de solventes e adsorção/dessorção na interface do(s) eletrodo(s). Relativamente aos efeitos não-faradaicos, o armazenamento capacitivo de iões é o fenómeno responsável pela formação de uma dupla camada eléctrica (EDL), onde após a aplicação de uma carga, os iões são capturados electrostaticamente e armazenados sob a forma capacitiva na camada formada. Este é o efeito desejado num processo de CDI(ver **figura 2-11**) [23].

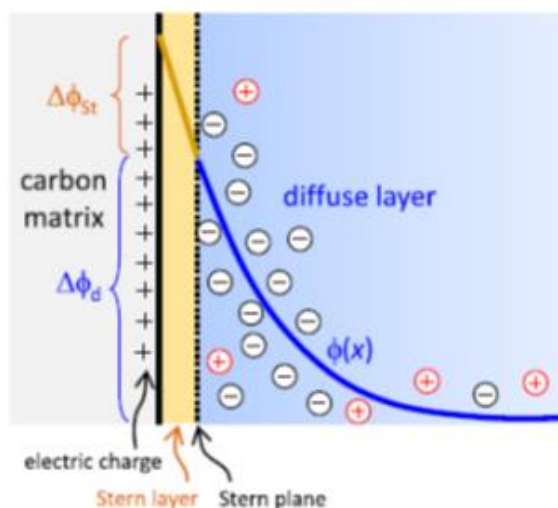


Figura 2-11 - Armazenamento Capacitivo de Iões [23]

Por sua vez, a cinética de iões corresponde à diferença de mobilidade dos vários iões na formação da camada EDL. Os iões (íons de sal, prótons, iões de hidróxido) são transportados a partir do canal espaçador para os macroporos e microporos do eletrodo. No processo CDI são essenciais elevadas taxas de transporte de iões, no entanto elevadas taxas de mobilidades de iões de sal podem conduzir a uma redução de adsorção de sais nas camadas EDL e a flutuações dos níveis de pH na água [23].

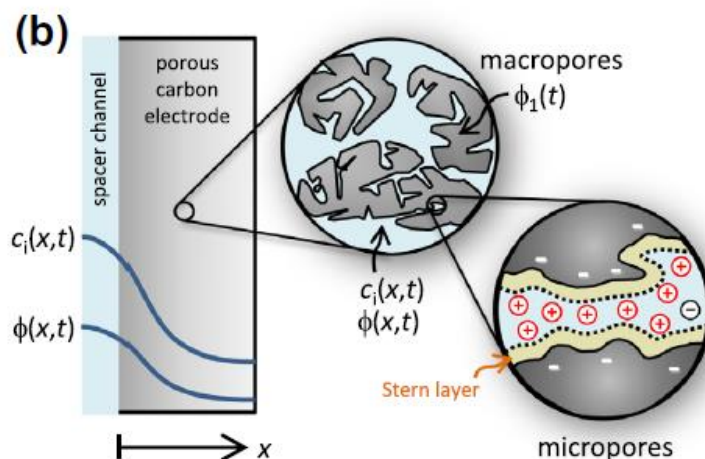


Figura 2-12 - Cinética de Iões [17]

A carga de superfície química refere-se ao grupo responsável pela carga natural do eletrodo. Estes grupos de carga são normalmente os carboxílicos para tornar o material carregado negativamente, ou com base em aminas funcionais para tornar o material carregado positivamente (ver **figura 2.13**). Quando ambos os grupos existem no átomo de carbono, o material vai ser anfotérico, o que implica que dependente do pH local próximo da superfície do carbono, e este pode ser carregado positivamente ou negativamente [43], [44].

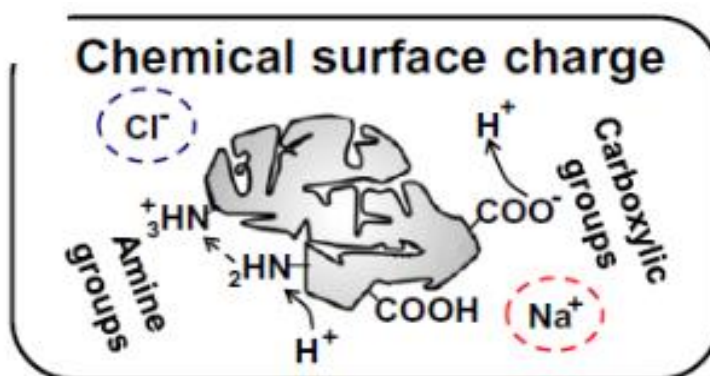


Figura 2-13 - Imagem que traduz as cargas de superfície química no eletrodo [23]

Dentro do grupo das reações faradaicas inserem-se as reações redox (reações de oxidação-redução) e as reações químicas na água. Uma reação de oxidação-redução é uma reação química na qual o número de moléculas, átomos ou iões sofre alterações por ganha ou

perda de eletrões. Na utilização de elétrodos de carbono, verifica-se a conversão de quinona (Q) em hidroquinona (HQ) através da reação de duas ligações de quinona com dois prótons e dois eletrões (figura 2-14). A presença destes grupos no átomo de carbono irá conduzir ao armazenamento de carga elétrica no ciclo de dessalinização, sem que ocorra a adsorção de iões de sal como é pretendido[23].

As reações químicas da água correspondem a todos os processos eletroquímicos de todos os componentes existentes na água com a superfície do elétrodo (figura 2-15). Neste tipo de reações estes componentes não ficam na superfície do elétrodo, mas sim dissolvem-se nele. Estes componentes existentes na água são principalmente os seus portadores de carga H^+ (hidrogénio) e OH^- (hidróxido), o Cl^- (cloro) e O_2 (oxigénio) dissolvido [45].

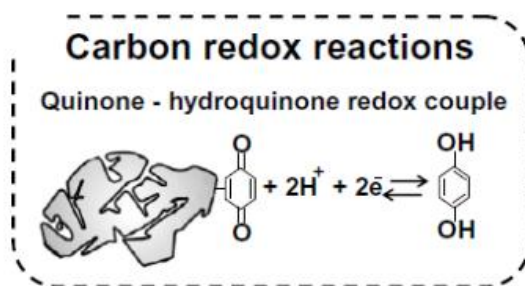


Figura 2-14 - Imagem que traduz as reações de oxidação e redução que ocorrem nos elétrodos [17]

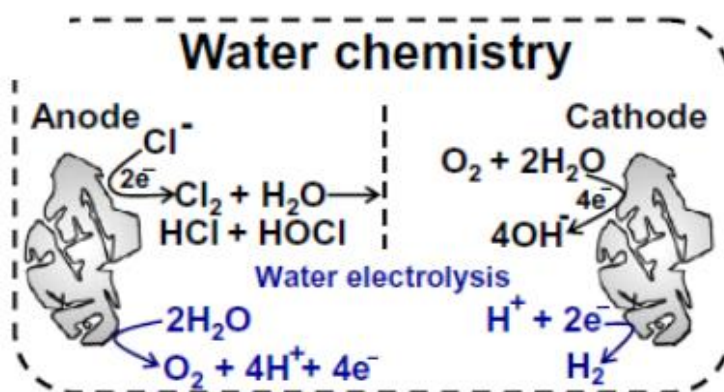


Figura 2- 15 - Imagem que traduz as reações químicas do elétrodo com a água [17]

2.4.4. Processo CDI: Eléttodos

Vários tipos de materiais de carbono, incluindo pó de carvão ativado, aerogel de carbono, nanotubos de carbono e grafeno, são estudados como possíveis candidatos para materiais de eléttrodo na realização do processo CDI. Neste sentido, existem vários testes experimentais com cada tipo destes materiais, de forma a perceber as suas vantagens e desvantagens. Na tabela 2-1 surgem alguns dos resultados encontrados na literatura relacionada com o processo CDI. Estes resultados variam devido a diversos fatores como: o tipo de material utilizado, a configuração do sistema, a área de superfície do eléttrodo, a quantidade de sal da solução utilizada, a tensão aplicada nos eléttodos, bem como a duração do processo.

Tabela 2- 1 – Processos CDI com diferentes eléttodos, configurações, salinidades e outras características [21].

Material Utilizado	Configuração do sistema	Área de superfície (m ² /g)	Concentração sal inicial (mg/L)	% de sal removido	Tensão (V)	Duração (minutos)	Referência
Activated Carbon Powder	Polyfluoroalkoxy (PFA) "T"- type Swagelok cells	3073	1170	55	1	10	[110]
Activated Carbon Powder	CDI Cell Batch-Mode experiments	1260	200	77.8	1.5	180	[36]
Activated carbon/titania	CDI Cell Batch-Mode experiments	546	500	44.9	1.2	200	[47]
CNT/graphene	CDI Cell Batch-Mode experiments	435	35000	-	1.6	90	[81]
CNT/graphene	Three Electrode cell system	464	250	84.3	2	100	[86]
CNT	Flow-Through Capacitor	359.6	5000	95	1	60	[75]
Three-dimensional hierarchical porous carbon	CDI cell Batch-Mode experiments	1036.8	30	92.36	2	80	[104]

2.5. Bibliografia

- [1] J. Miller. *Review of Water Resources and Desalination Technologies*. (2003). Materials Chemistry Department, Sandia National Laboratories. Available from: <http://www.prod.sandia.gov/cgi-bin/techlib/access-control.pl>.
- [2] Mário Guerreiro. *Dessalinização para produção de água potável*. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (2009).
- [3] A. D. Khawaji, I. K. Kutubkhanah, and J.-M. Wie, “Advances in seawater desalination technologies,” *Desalination*, vol. 221, no. 1–3, pp. 47–69, Mar. 2008.
- [4] MSF – Multi-Stage Flash Distillation Process (2015). [Online]. Página disponível em: <http://www.sidem-desalination.com/en/Process/MSF/>.
- [5] M. Al-Shammiri and M. Safar, “Multi-effect distillation plants: state of the art,” *Desalination*, vol. 126, no. 1–3, pp. 45–59, Nov. 1999.
- [6] MED – Multiple Effect Distillation Process (2015). [Online]. Página disponível em: <http://www.sidem-desalination.com/en/Process/MED/Process/>.
- [7] Vapour Compression (2015). [Online]. Página disponível em: <http://www.sidem-desalination.com/en/Process/MED/MED-TVC/>.
- [8] Carolina Cruz. *Dessalinização da água do mar através da energia solar*. Dissertação de Mestrado. Universidade do Algarve (2012).
- [9] C. Fritzmann, J. Löwenberg, T. Wintgens, and T. Melin, “State-of-the-art of reverse osmosis desalination,” *Desalination*, vol. 216, no. 1–3, pp. 1–76, Oct. 2007.
- [10] M. Turek, “Cost effective electrodialytic seawater desalination,” *Desalination*, vol. 153, no. 1–3, pp. 371–376, Feb. 2003.
- [11] Reverse Osmosis (2015). [Online]. Página disponível em: <http://www.degremont.com/en/know-how/municipal-water-treatment/desalination/reverse-osmosis/processes/>.
- [12] Elements process osmosis reverse (2015). [Online]. Página disponível em: <https://www.h2odistributors.com/how-reverse-osmosis-works.asp>.
- [13] T. Humplik, J. Lee, S. C. O’Hern, B. A. Fellman, M. A. Baig, S. F. Hassan, M. A. Atieh,

- F. Rahman, T. Laoui, R. Karnik, and E. N. Wang, “Nanostructured materials for water desalination,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 29, p. 292001, Jul. 2011.
- [14] L. Zou, L. Li, H. Song, and G. Morris, “Using mesoporous carbon electrodes for brackish water desalination,” *Water Res.*, vol. 42, no. 8–9, pp. 2340–2348, Apr. 2008.
- [15] L. Zou, G. Morris, and D. Qi, “Using activated carbon electrode in electrosorptive deionisation of brackish water,” *Desalination*, vol. 225, no. 1–3, pp. 329–340, May 2008.
- [16] J. C. Farmer, “Capacitive Deionization of NaCl and NaNO₃ Solutions with Carbon Aerogel Electrodes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 1, p. 159, 1996.
- [17] M.-W. Ryoo, J.-H. Kim, and G. Seo, “Role of titania incorporated on activated carbon cloth for capacitive deionization of NaCl solution,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 264, no. 2, pp. 414–419, Aug. 2003.
- [18] T. J. Welgemoed and C. F. Schutte, “Capacitive Deionization TechnologyTM: An alternative desalination solution,” *Desalination*, vol. 183, no. 1–3, pp. 327–340, Nov. 2005.
- [19] J.-A. Lim, N.-S. Park, J.-S. Park, and J.-H. Choi, “Fabrication and characterization of a porous carbon electrode for desalination of brackish water,” *Desalination*, vol. 238, no. 1–3, pp. 37–42, Mar. 2009.
- [20] C. H. Hou, C. Y. Huang, and C. Y. Hu, “Application of capacitive deionization technology to the removal of sodium chloride from aqueous solutions,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 10, no. 4, pp. 753–760, Jul. 2013.
- [21] B. Jia and W. Zhang, “Preparation and Application of Electrodes in Capacitive Deionization (CDI): a State-of-Art Review,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, p. 64, Dec. 2016.
- [22] Y. Gao, L. Pan, H. Li, Y. Zhang, Z. Zhang, Y. Chen, and Z. Sun, “Electrosorption behavior of cations with carbon nanotubes and carbon nanofibres composite film electrodes,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 5, pp. 1616–1619, Jan. 2009.
- [23] S. Porada, R. Zhao, A. van der Wal, V. Presser, and P. M. Biesheuvel, “Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, no. 8, pp. 1388–1442, Oct. 2013.

- [24] Y.-J. Kim and J.-H. Choi, "Enhanced desalination efficiency in capacitive deionization with an ion-selective membrane," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 71, no. 1, pp. 70–75, Jan. 2010.
- [25] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon, "Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 9, pp. 2730–2731, Mar. 2008.
- [26] P. M. Biesheuvel and A. van der Wal, "Membrane capacitive deionization," *J. Memb. Sci.*, vol. 346, no. 2, pp. 256–262, Jan. 2010.
- [27] Y. Bouhadana, M. Ben-Tzion, A. Soffer, and D. Aurbach, "A control system for operating and investigating reactors: The demonstration of parasitic reactions in the water desalination by capacitive de-ionization," *Desalination*, vol. 268, no. 1–3, pp. 253–261, Mar. 2011.
- [28] P. M. Biesheuvel, R. Zhao, S. Porada, and A. van der Wal, "Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 360, no. 1, pp. 239–248, Aug. 2011.
- [29] R. Zhao, P. M. Biesheuvel, and A. van der Wal, "Energy consumption and constant current operation in membrane capacitive deionization," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 11, p. 9520, 2012.
- [30] O. N. Demirer, R. M. Naylor, C. A. Rios Perez, E. Wilkes, and C. Hidrovo, "Energetic performance optimization of a capacitive deionization system operating with transient cycles and brackish water," *Desalination*, vol. 314, pp. 130–138, Apr. 2013.
- [31] Y. Oren, "Electrochemical Parametric Pumping," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 125, no. 6, p. 869, 1978.
- [32] J. W. BLAIR and G. W. MURPHY, "Electrochemical Demineralization of Water with Porous Electrodes of Large Surface Area," 1960, pp. 206–223.
- [33] B. B. Arnold and G. W. Murphy, "Studies on the electrochemistry of carbon and chemically - modified carbon surfaces, " *J. Phys. Chem.*, vol. 65, no. 1, pp. 135–138, Jan. 1961.
- [34] S. Evans and W. S. Hamilton, "The Mechanism of Demineralization at Carbon Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 113, no. 12, p. 1314, 1966.

- [35] P. M. Biesheuvel, Y. Fu, and M. Z. Bazant, “Diffuse charge and Faradaic reactions in porous electrodes,” *Phys. Rev. E*, vol. 83, no. 6, p. 061507, Jun. 2011.
- [36] G. W. Murphy and D. D. Caudle, “Mathematical theory of electrochemical demineralization in flowing systems,” *Electrochim. Acta*, vol. 12, no. 12, pp. 1655–1664, Dec. 1967.
- [37] Murphy GW, Cooper JL, Hunter JA. *Activated carbon used as electrodes in electrochemical demineralization of saline water*. (1969). Washington: U.S. Dept. of the Interior.
- [38] S. Evans, M. A. Accomazzo, and J. E. Accomazzo, “Electrochemically Controlled Ion Exchange,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 116, no. 2, p. 307, 1969.
- [39] Reid GW, Townsend FM, Stevens AM. *Filed operation of a 20 gallons per day pilot plant unit for electrochemical desalination of brackish water*. (1968). Washington: U.S. Dept. of the Interior.
- [40] Johnson AM, Venolia AW, Wilbourne RG, Newman J, Wong CM, Gilliam WS, et al. *The electrosorb process for desalting water*. (1970). Washington: U.S. Dept. of the Interior.
- [41] A. M. Johnson and J. Newman, “Desalting by Means of Porous Carbon Electrodes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 118, no. 3, p. 510, 1971.
- [42] J.-B. Lee, K.-K. Park, H.-M. Eum, and C.-W. Lee, “Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization,” *Desalination*, vol. 196, no. 1–3, pp. 125–134, Sep. 2006.
- [43] P. M. Biesheuvel, Y. Fu, and M. Z. Bazant, “Electrochemistry and capacitive charging of porous electrodes in asymmetric multicomponent electrolytes,” *Russ. J. Electrochem.*, vol. 48, no. 6, pp. 580–592, Jun. 2012.
- [44] K. Kamran, M. van Soestbergen, H. P. Huinink, and L. Pel, “Inhibition of electrokinetic ion transport in porous materials due to potential drops induced by electrolysis,” *Electrochim. Acta*, vol. 78, pp. 229–235, Sep. 2012.
- [45] J.-H. Lee, W.-S. Bae, and J.-H. Choi, “Electrode reactions and adsorption/desorption performance related to the applied potential in a capacitive deionization process,” *Desalination*, vol. 258, no. 1–3, pp. 159–163, Aug. 2010.

- [46] Villar Isabel, Roldan Silvia , Ruiz Vanesa, Granda Marcos, Blanco Clara, Menéndez Rosa, "Capacitive deionization of NaCl solutions with modified activated carbon electrodes", *Energy and Fuels*, vol. 24, pp. 3329-3333, 2010.
- [47] Choi, Jae-Hwan, "Fabrication of a carbon electrode using activated carbon powder and application to the capacitive deionization process", *Separation and Purification Technology*, vol. 70, pp. 362-366, 2010.
- [48] Chang Li Min, Duan Xiao Yue, Liu, Wei, "Preparation and electrosorption desalination performance of activated carbon electrode with titania", *Desalination*, vol. 270, pp. 285-290, 2011.
- [49] Zhuyin Sui, Qinghan Meng, Xuotong Zhang, Rui Mab and Bing Cao, "Green synthesis of carbon nanotube–graphene hybrid aerogels and their use as versatile agents for water purification", *Journal of Materials Chemistry*, 2012.
- [50] Jia Baoping, Zou Linda, "Graphene nanosheets reduced by a multi-step process as high-performance electrode material for capacitive deionisation", *Carbon*, vol. 50, pp. 2315-2321, 2012.
- [51] Dongsong Zhang, Liyi Shi, Jianhui Fang, Kai Dai, "Influence of diameter of carbon nanotubes mounted in flow-through capacitors on removal of NaCl from salt water", *Journal of Materials Science*, vol. 42, pp. 2471–2475, 2007.
- [52] Xiaoru Wen, Dongsong Zhang, Liyi Shi, Tingting Yan, Hui Wang and Jianping Zhang, "Three-dimensional hierarchical porous carbon with a bimodal pore arrangement for capacitive deionization", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, 2012.

Capítulo 3

3. Materiais e Métodos

3.1. Introdução

O desenvolvimento de métodos de dessalinização da água que sejam energeticamente eficientes e que utilizem materiais abundantes e de baixo custo é um grande passo para a gestão sustentável dos recursos de água potável.

Neste capítulo apresenta-se uma breve descrição dos materiais, procedimentos e equipamentos utilizados no processo de dessalinização da água.

3.2. Eléktodos

A escolha do material do eléctrodo é um importante fator para se atingir um elevado rendimento do processo CDI. O material escolhido deve ser poroso de forma a reter os iões de sal contidos na solução salina, e não deve introduzir contaminações na água salgada, uma vez que pode influenciar o processo de dessalinização e comprometer a durabilidade dos eléctrodos. Por outro lado, a espessura do eléctrodo, o espaço entre eléctrodos, o *design* da célula, bem como a configuração do sistema podem influenciar o desempenho do processo CDI.

O desempenho do eléctrodo não está apenas relacionado com o volume total dos poros, mas também com o tamanho dos poros, a conectividade dos poros, a condutividade eléctrica e a estabilidade eletroquímica. Os requisitos em consideração para uma escolha correta do material do eléctrodo são os seguintes [1] :

- Elevada área de superfície

A capacidade de eletrossorção do sal está relacionada com a área de superfície dos eléctrodos, pois, nem toda a superfície pode estar acessível aos iões de sal.

- Elevada estabilidade química do valor de pH da água aquando da aplicação de diferentes valores de tensão

O material do eléctrodo não deve oxidar com a aplicação de diferentes tensões elétricas. Esta característica é importante para garantir a longevidade e estabilidade do sistema utilizado.

- Boa mobilidade iónica dentro dos poros

Poros de pequenas ou de grandes dimensões provocam limitações no processo de difusão dos iões de sal e limitam a cinética do processo de dessalinização. Esta característica não se limita apenas à porosidade dentro dos poros, mas também a toda a estrutura de poros de todo o eléctrodo, considerando, por exemplo, as distâncias interarticulares e a espessura destes. Por exemplo, Yang *et al.* [2] realizaram um estudo que relaciona o comportamento de adsorção dos iões de sal com o tamanho dos poros do eléctrodo. Para uma solução de 100 ppm de NaF e com uma tensão aplicada de 1.2 V, o processo de adsorção dos iões de sal está condicionado a uma largura mínima de poro de 0.6 nm. Por sua vez, o estudo de Noked *et al.* [3] revelou que a razão entre o tamanho do poro do eléctrodo e o tamanho do ião afeta significativamente o processo de adsorção. Peng *et al.* [4] foram mais longe e compararam o processo de adsorção dos iões com várias estruturas/geometrias de poros dos eléctrodos. Revelaram que os eléctrodos com geometria 2D hexagonal mostram um melhor desempenho de remoção para iões monovalentes, enquanto uma geometria cúbica 3D apresenta uma melhor eficiência em remover iões bivalentes e trivalentes.

- Boa condutividade elétrica

Esta característica garante uma reduzida energia de dissipação e de aquecimento aquando do processo de dessalinização, obtendo-se assim uma maior eficiência do processo.

- Baixa resistência entre o coletor de corrente e o material poroso

Importante para evitar-se perdas de energia.

- Baixo custo e escalabilidade

Importante em processos de grande escala ou de custo reduzido (como se pretende com esta dissertação).

- Grande abundância e baixo impacto ambiental

Uma grande abundância do material do eletrodo implicará um custo reduzido do material, uma vez que é facilmente encontrado. Por outro lado, um baixo impacto ambiental permitirá uma maior sustentabilidade.

Os eletrodos escolhidos para a realização das experiências são de carbono, fabricados com espuma Duocel® 80 ppi (poros por polegada), com área de $3300\text{m}^2/\text{m}^3$ (3% densidade) da ERG AEROSPACE CORPORATION. Os eletrodos utilizados (ver **figura 3-1**) têm uma espessura de 5 mm, largura de 3,3 cm e uma altura de 4 cm.

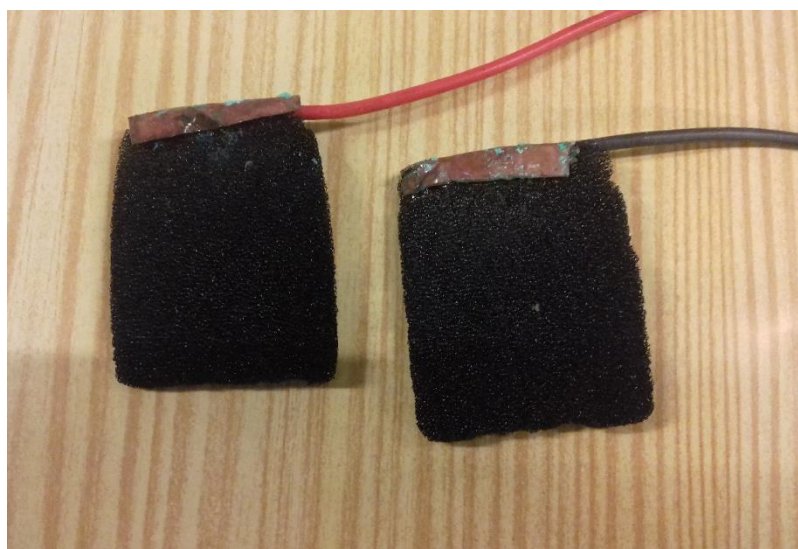


Figura 3-1 - Eletrodos de carbono utilizados nas várias experiências

3.3. Composição da água

A solução mais direcionada para a finalidade do dispositivo passava pela utilização de água do mar (água real). No entanto, esta possui na sua composição diversos tipos de iões

monovalentes e covalentes, e também alguns anfotéricos¹ que podem alterar os resultados finais. Por outro lado, esta pode apresentar também material coloidal e ácidos húmicos².

Assim sendo, como o foco da experiência passa essencialmente pela remoção dos iões de sal da água (Na^+ e Cl^-), optou-se por uma solução salina composta por água ultra pura e cloreto de sódio (NaCl – 99,5% de pureza, Fisher Scientific UK). A escolha da água pura reside no fato de esta conter apenas H_2O e iões H^+ e iões OH^- , possuindo assim uma baixa condutividade ($<1 \mu\text{S/cm}$) [5].

Ao utilizarmos a água ultra pura na solução salina, devido à sua baixa condutividade, a condutividade da solução salina irá dever-se essencialmente aos iões de Na^+ e Cl^- . Esta opção pareceu a mais viável uma vez que, por um lado, as concentrações das soluções de NaCl são facilmente controladas, e por outro evita-se a ocorrência de fenómenos “estranhos” no decorrer das experiências que podiam advir da existência de outros compostos/iões na água. No âmbito desta tese, foram preparadas duas concentrações de sal: 30 g/L (representando a água do mar) [6] e 10g/L.

3.4. Setup experimental

O dispositivo experimental foi concebido para a realização de testes no modo Batch-Mode, ou seja, com a água imobilizada. O dispositivo é em acrílico, uma vez que não é condutor elétrico e não reage com os iões de sódio, evitando por isso a sua degradação. Para além destas vantagens, é um material resistente, fácil de trabalhar e é transparente, o que permite o acompanhamento visual do decorrer das experiências. As fotos do dispositivo CDI encontram-se nas **figuras 3-2 e 3-3**. O desenho deste dispositivo teve em conta uma fácil

¹ É a substância que se pode comportar como um ácido ou como uma base (não só os ácidos e bases). Dependendo do outro reagente presente. Se estiver na presença de ácido, comportar-se-á como uma base; se estiver na presença de uma base, comportar-se-á como um ácido.

² São materiais resultantes da decomposição de resíduos de plantas e animais, e não podem ser classificados em qualquer uma das categorias distintas de compostos. São heterogéneas, encontrados em todos os solos e águas. Embora estes materiais são conhecidos por ser resultado da degradação de tecido biológico, os percursos bioquímicos precisos e químicos a que se encontram formados ainda não foram elucidados. Substâncias húmicas consistem de uma mistura extraordinariamente complexa de compostos orgânicos.

entrada e retirada dos eléktrodos, para além de garantir que os eléktrodos não se movam durante o processo (ver figura 3-3).

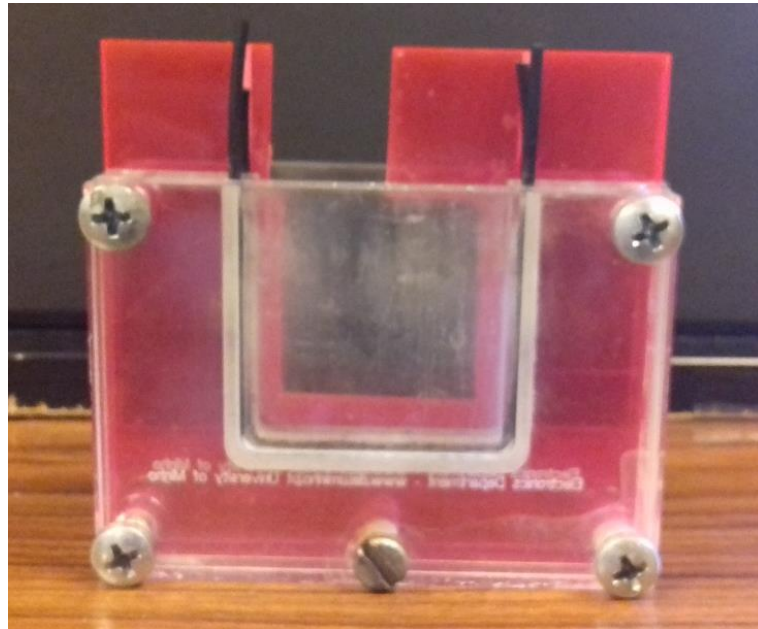


Figura 3-2 - Dispositivo CDI (visão frontal)

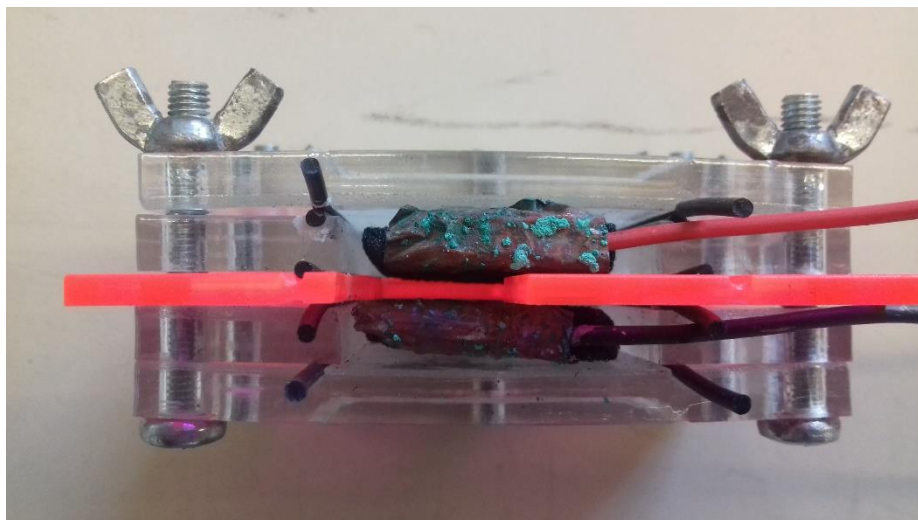


Figura 3-3 - Dispositivo CDI com os eléktrodos de carbono inseridos (visão superior)

3.5. Método CDI: Método da condutividade por cronoamperometria

O princípio de funcionamento desta tecnologia assenta na utilização de um par de eléctrodos porosos situados opostamente um ao outro, no qual se aplica uma diferença de tensão que conduz ao armazenamento dos iões de sal nos eléctrodos. Através da técnica da cronoamperometria é possível avaliar a variação da corrente eléctrica ao longo do período de dessalinização, pela aplicação de uma tensão eléctrica de valor conhecido. Esta monitorização é importante porque permite-nos calcular o consumo energético do processo, bem como, a salinidade existente na água.

A percentagem de sal removido pode ser calculada através de [7]:

$$\text{sal removido (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \quad (3.1)$$

onde, C_0 é a condutividade inicial (S/cm) e C é a condutividade final (S/cm). De acordo com a lei de Ohm:

$$R = \frac{U}{I} \quad (3.2)$$

onde R é a resistência eléctrica (Ω), U é a tensão eléctrica (V) e I é a corrente eléctrica (A), a condutância G (S) pode escrever-se como inverso da resistência, da forma:

$$G = \frac{1}{R} \quad (3.3)$$

A leitura depende da geometria das células de medição,

$$K = \frac{l}{A} \quad (3.4)$$

em que K é a constante da célula (cm^{-1}), l é a distância entre elétrodos (cm) e A a área aplicada (cm^2). Por sua vez, a condutância pode ser facilmente relacionada com a condutividade, independentemente da configuração da célula de medição, da seguinte forma:

$$C = G \cdot \frac{l}{A} \quad (3.5)$$

Em que C é Condutividade (S/cm), G é a condutância (S), l é a distância entre elétrodos (cm) e A é a área aplicada (cm^2). Assim sendo, substituindo na expressão 3.1,

$$\text{sal removido (\%)} = \frac{\frac{I_0 \cdot l}{U \cdot A} - \frac{I \cdot l}{U \cdot A}}{\frac{I_0 \cdot l}{U \cdot A}} \cdot 100 \quad (3.6)$$

e tendo em conta que a tensão elétrica, a distância entre elétrodos, e a área aplicada é constante durante o processo, a expressão 3.1 pode, ainda, ser simplificada em:

$$\text{sal removido (\%)} = \frac{I_0 - I}{I_0} \cdot 100 \quad (3.7)$$

A cronoamperometria permite-nos também saber o consumo energético durante o processo de dessalinização, uma vez que este passa simplesmente por realizar o somatório do produto da tensão elétrica aplicada pela corrente a cada segundo.

$$E = \sum_{k=0}^{600} U \cdot I_K \quad (3.8)$$

A **figura 3-4** apresenta um exemplo de uma análise do processo CDI com recurso a uma cronoamperometria.

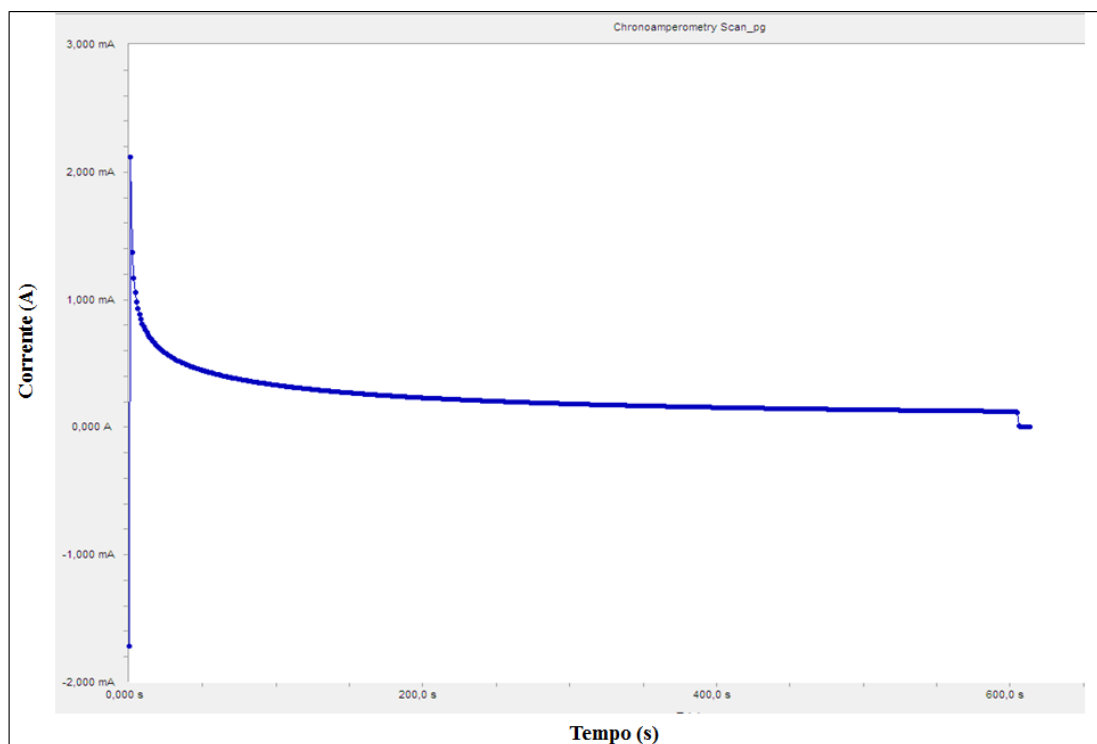


Figura 3-4 - Imagem de uma cronoamperometria realizada

3.6. Método de evaporação: resíduo a seco

De forma a verificar a eficácia do método da condutividade durante o processo CDI, recorreu-se ao método de “validação por resíduo a seco”. Este método consiste na evaporação da solução salina e pela pesagem do resíduo a seco (sal) resultante. Inicialmente foram pesados os recipientes vazios usados nas experiências (gobelés). Em seguida foram preparadas 4 soluções salinas de 30 g/L que foram posteriormente aquecidas. Após a evaporação estar concluída, os recipientes foram novamente sujeitos a pesagem de forma a verificar a quantidade de sal restante. Os valores resultantes deste método de evaporação encontram-se na **tabela 3-1**. A **figura 3-5** apresenta o procedimento do método de evaporação por resíduo a seco.

Tabela 3-1 - Quantidade de sal contido (%) nos gobelés após a realização da evaporação da solução salina.

Nº Exp.	Quantidade sal/litro	Volume de água (mL)	Massa de sal (g)	Massa gobelé vazio (g)	Massa gobelé +sal (g)	Massa sal após evaporação (g)	Sal contido (%)	Erro (%)
1	30g/l	10 mL	0,3000	62,971	63,283	0,3170	104%	4%
2	30g/l	10 mL	0,3000	63,555	63,858	0,3030	101%	1%
3	30g/l	10 mL	0,3000	62,610	62,917	0,3070	102,33%	2,33%
4	30g/l	10 mL	0,3000	63,293	63,606	0,3130	104,33%	4,33%

Como se pode observar pela tabela 3-1, o erro máximo percentual obtido na medida de sal obtido foi de 4,33% o que torna este método viável. As percentagens de erro positivas podem estar relacionadas com a existência de solução que não tenha evaporado.

**Figura 3-5** - Processo de validação por resíduo a seco

3.7. Tratamento dos resultados

Após a realização dos processos de CDI, é necessário obter-se informação da eficiência energética do processo, tendo em conta a taxa de remoção de sal em função da tensão aplicada, do número de ciclos de dessalinização bem como do tempo do processo.

Assim sendo, os resultados serão apresentados em termos de:

- **Energia utilizada (J) durante o processo CDI:**

O consumo energético do processo CDI (em Joules, J) passa simplesmente por realizar o somatório do produto da tensão elétrica (em volts, V) aplicada pela intensidade da corrente (em amperes, A) medida por cada segundo.

$$E = \sum_{k=0}^{600} U \cdot I_K \quad (3.9)$$

- **Quantidade de sal removido (g) pelo método da validação por resíduo a seco:**

Medida da quantidade de sal extraída (em gramas e em %) em cada processo CDI.

- **Quantidade de sal removido (%) pelo método da condutividade:**

Esta informação permite-nos perceber a fiabilidade deste método para a determinação da quantidade de sal removido (em %) durante o processo CDI. Através da condutividade inicial e da condutividade final é possível determinar o nível de salinidade da água.

$$\text{sal removido (\%)} = \frac{I_0 - I}{I_0} \cdot 100 \quad (3.10)$$

- **Quantidade de energia necessária para a remoção de um quilo de sal (kWh/Kg):**

Com este dado é possível ter uma noção da quantidade de energia gasta (em kWh) por cada Kg de sal e o seu custo inerente.

$$E \left(\frac{kWh}{Kg} \right) = \frac{E (J) \cdot 2,778 \cdot 10^{-7}}{\text{sal removido (kg)}} \cdot 100 \quad (3.11)$$

- **Quantidade de sal removido em um metro cúbico de água salgada (Kg/m³):**

Este item permite-nos saber a quantidade de sal removido (Kg) em um metro cúbico (m^3) de água salgada.

$$sal_{removido/m^3} = \frac{sal_{removido} (kg) \cdot 1000}{v_{solução} (m^3)} \cdot 100 \quad (3.12)$$

3.8. Condutividade da água por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, sigla em inglês)

Uma forma de determinar a quantidade de sal removido durante o processo CDI passa pelo método da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Esta técnica mede a impedância e o desfasamento através da aplicação de uma tensão sinusoidal de baixa amplitude e uma frequência variável numa célula eletroquímica, medindo uma resposta em corrente. A corrente medida é uma função sinusoidal, no qual os ângulos de amplitude e de fase dependem dos processos químicos que ocorrem no sistema [8], [9].

Quando aplicada uma tensão sinusoidal ao sistema:

$$V(t) = V_0 \cos(\omega t) \quad (3.13)$$

onde V_0 corresponde à amplitude e ω à frequência angular aplicada, surge assim uma resposta em corrente do sistema determinada por:

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad (3.14)$$

em que I_0 é a amplitude do sinal de corrente, ω a frequência angular e φ o desfasamento entre os dois sinais. A razão entre a tensão sinusoidal aplicada $V(t)$ e a corrente medida $I(t)$ é denominada por impedância $Z(\omega)$, a qual pode ser definida por:

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t + \varphi)} \quad (3.15)$$

Uma das formas mais usuais para representar as medidas de impedância é através do diagrama de *Nyquist*, onde a impedância é expressa por uma componente real (Z') e por uma componente imaginária (Z''), como ilustra a **figura 3-6** [8], [9].

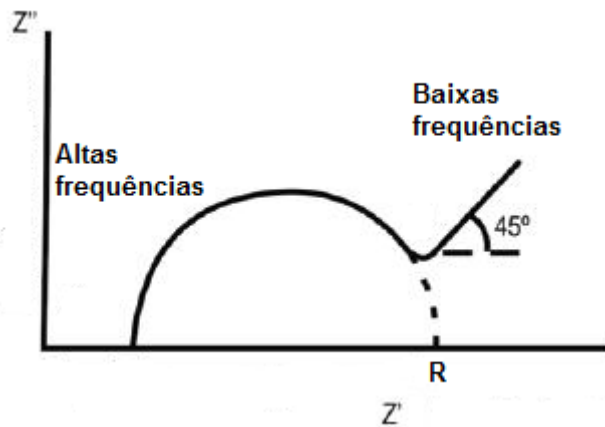


Figura 3-6 – Exemplo típico de um diagrama de Nyquist

Tipicamente, os diagramas de *Nyquist* mostram um semicírculo na zona de altas frequências e uma variação linear na região das médias e baixas frequências [9].

Os parâmetros que se podem obter do semicírculo do diagrama de *Nyquist*, são o da impedância da célula, sendo que este valor é representado pela aproximação ao diâmetro do semicírculo (ponto mais à direita do semicírculo), e após se obter este valor e tendo o conhecimento sobre a espessura d e área da célula, A é possível calcular o valor da condutividade da água:

$$\sigma \left(\frac{S}{cm} \right) = \frac{d(\mu m)}{R(ohm) \cdot A(cm^2) \cdot 10000} \quad (3.16)$$

No caso desta dissertação, como não foi possível a observação da circunferência, considerou-se o ponto em que a componente Z imaginária tem o valor mais próximo de zero.

3.8.1. Eléktrods de carbono

Na realização destes testes foi utilizado o equipamento *Gamry 600*. Todas as experiências foram realizadas com uma frequência inicial de 100 kHz e uma frequência final de 1 Hz. A tensão AC aplicada foi de 100 mV, com DC a 0 V.

Nesta fase começou-se por utilizar os eléctrods de carbono que eram utilizados durante o processo CDI de forma a averiguar se a resposta dos eléctrods era semelhante ciclo após ciclo, considerando uma solução salina de 10g/L. A **figura 3.7** apresenta o diagrama de *Nyquist* para os diferentes ciclos, para uma solução salina de 10 g/L.

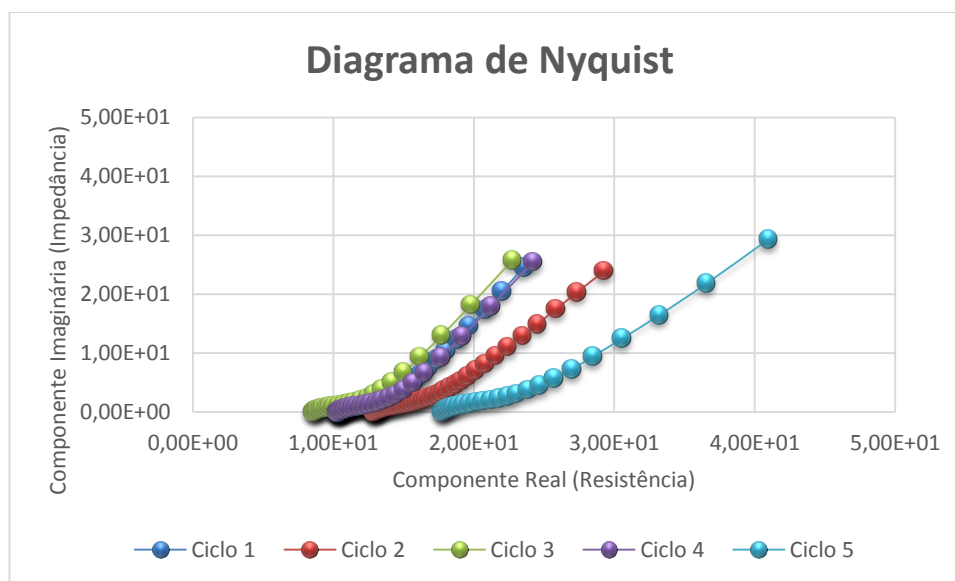


Figura 3-7 - Diagrama de Nyquist dos vários ciclos realizados com os eléctrods de carbono

Como é possível verificar através do gráfico, esta técnica com os eléctrods de carbono revela falta de precisão, pois existem variações significativas nos sucessivos testes realizados. Assim é necessário testar esta técnica com eléctrods diferentes de forma a verificar a fiabilidade do método EIS.

3.8.2. Eléktrods de Alumínio

Na realização destes testes foram utilizadas as mesmas condições experimentais do procedimento EIS que as utilizadas nos eléctrods de carbono, para uma mesma solução salina

de 10g/L. A **figura 3-8** mostra os elétrodos de alumínio utilizados. Por sua vez, a **figura 3-9** apresenta os resultados *Nyquist* para cinco ciclos, com os elétrodos de alumínio.

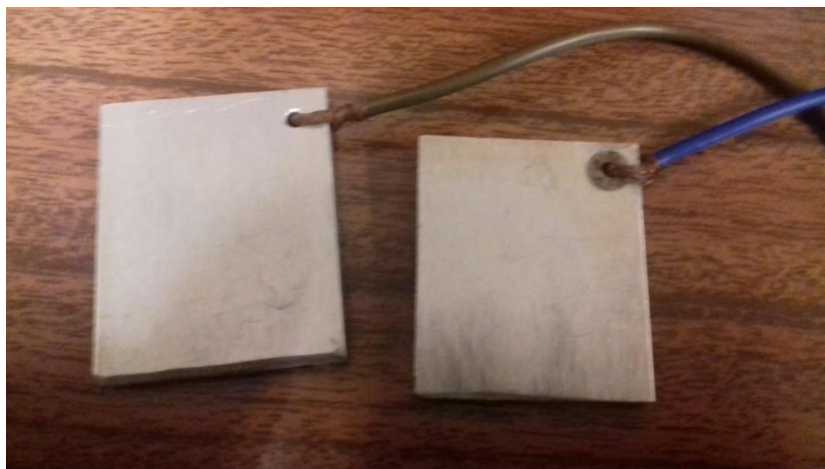


Figura 3-8 - Elétrodos de alumínio utilizados

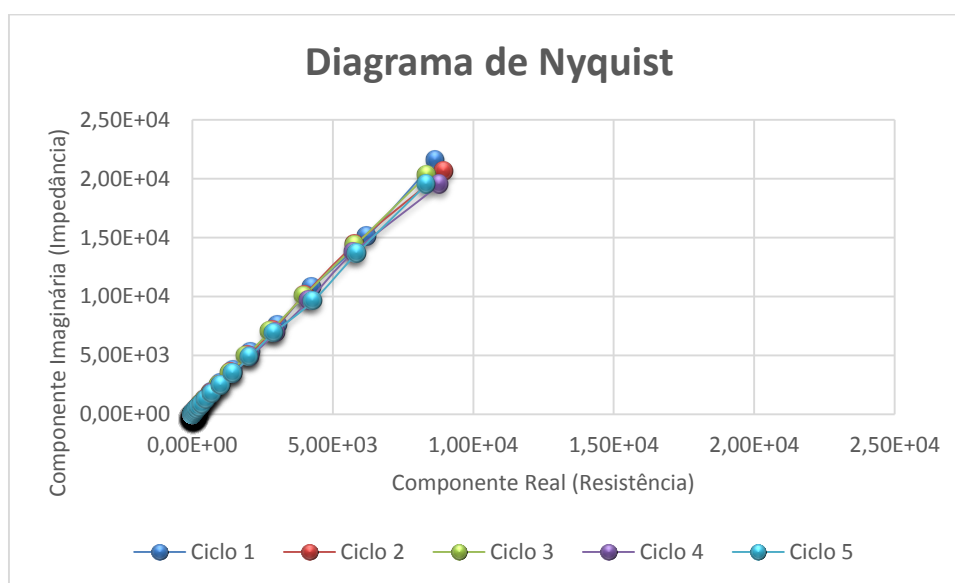


Figura 3-9 - Diagrama de Nyquist dos vários ciclos realizados com os elétrodos de alumínio

Como é possível observar através do gráfico da **figura 3-9**, com a utilização destes elétrodos de alumínio verifica-se uma maior precisão dos valores obtidos, tornando assim esta técnica viável para determinação de valores de salinidade de soluções.

3.9. Bibliografia

- [1] S. Porada, R. Zhao, A. van der Wal, V. Presser, and P. M. Biesheuvel, “Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, no. 8, pp. 1388–1442, Oct. 2013.
- [2] K.-L. Yang, T.-Y. Ying, S. Yiacoumi, C. Tsouris, and E. S. Vittoratos, “Electrosorption of Ions from Aqueous Solutions by Carbon Aerogel: An Electrical Double-Layer Model,” *Langmuir*, vol. 17, no. 6, pp. 1961–1969, Mar. 2001.
- [3] M. Noked, E. Avraham, A. Soffer, and D. Aurbach, “The Rate-Determining Step of Electroadsorption Processes into Nanoporous Carbon Electrodes Related to Water Desalination,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 51, pp. 21319–21327, Dec. 2009.
- [4] Z. Peng, D. Zhang, L. Shi, T. Yan, S. Yuan, H. Li, R. Gao, and J. Fang, “Comparative Electroadsorption Study of Mesoporous Carbon Electrodes with Various Pore Structures,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 34, pp. 17068–17076, Sep. 2011.
- [5] P. Spitzer, B. Rossi, Y. Gagnet, S. Mabic, and U. Sudmeier, “New approach to calibrating conductivity meters in the low conductivity range,” *Accredit. Qual. Assur.*, vol. 10, no. 3, pp. 78–81, Feb. 2005.
- [6] Mettler Toledo. A Guide to Conductivity Measurement: Theory and Practice of Conductivity Applications. Available from: www.mt.com/pH
- [7] J.-B. Lee, K.-K. Park, H.-M. Eum, and C.-W. Lee, “Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization,” *Desalination*, vol. 196, no. 1–3, pp. 125–134, Sep. 2006.
- [8] H. Santos, “Estudos de adsorção de fosfatidilcolinas em interfaces ar-água e líquido-líquido polarizadas,” Dissertação para Licenciatura em Química. Faculdade de Ciências do Porto, 2003.
- [9] P. Barbosa, “Desenvolvimento de novos electrólitos poliméricos sólidos,” Universidade do Minho, Tese de Doutoramento em Ciências., 2010.

Capítulo 4

4. Dessalinização por CDI

Aqui apresenta-se um estudo da influência da aplicação de diferentes valores de tensão no processo de dessalinização da água pelo método CDI, no sentido de se verificar qual a tensão que conduz a uma maior percentagem de sal removido, tendo em conta um baixo consumo energético. Todas as experiências descritas na tese foram realizadas à temperatura ambiente.

4.1. Validação por medidas de condutividade: efeito de diferentes tensões

4.1.1. Água com salinidade de 30g/l

Numa primeira fase foram realizados 3 ciclos de dessalinização por CDI numa solução de NaCl com salinidade de 30g/L (10 mL de volume). As características dos elétrodos de carbono utilizados e a configuração do dispositivo foram apresentadas no capítulo 3. Cada um dos ciclos englobou:

- Um processo de dessalinização (retirada dos iões de sal da solução salina) em que os elétrodos estiveram alimentados por três diferentes tensões contínuas, 0,8 V, 1,2 V e 1,4 V, durante um período de tempo de 10 min. Terminado este tempo, a solução resultante foi retirada do dispositivo para validação por resíduo a seco. Recorreu-se a este processo de forma a verificar a fiabilidade do método da condutividade. Durante a retirada da solução do dispositivo, os elétrodos eram colocados sobre papel absorvente.

- Um processo de regeneração dos elétrodos (retirada dos iões de sal dos elétrodos), a fim de se efetuar o ciclo seguinte de dessalinização. Para isso os elétrodos, imersos numa solução salina de 10 mL, ficaram sujeitos a 0 V durante um período de 10 min.

Antes de se proceder ao primeiro ciclo de dessalinização, foi colocada água salgada no dispositivo CDI de forma a remover possíveis iões de sal contidos nos elétrodos. Esse processo teve uma duração de 10 min. Terminado esse processo, a água foi retirada do dispositivo.

Os resultados experimentais (medidas de condutividade e de resíduo a seco) e a respetiva discussão, encontram-se aqui apresentados. As experiências em configuração de *Batch - Mode* com solução de NaCl a 30 g/L para diferentes tensões aplicadas, 0,8 V, 1,2 V e 1,4 V encontram-se nas **Figuras 4-1, 4-2 e 4-3**, respetivamente.

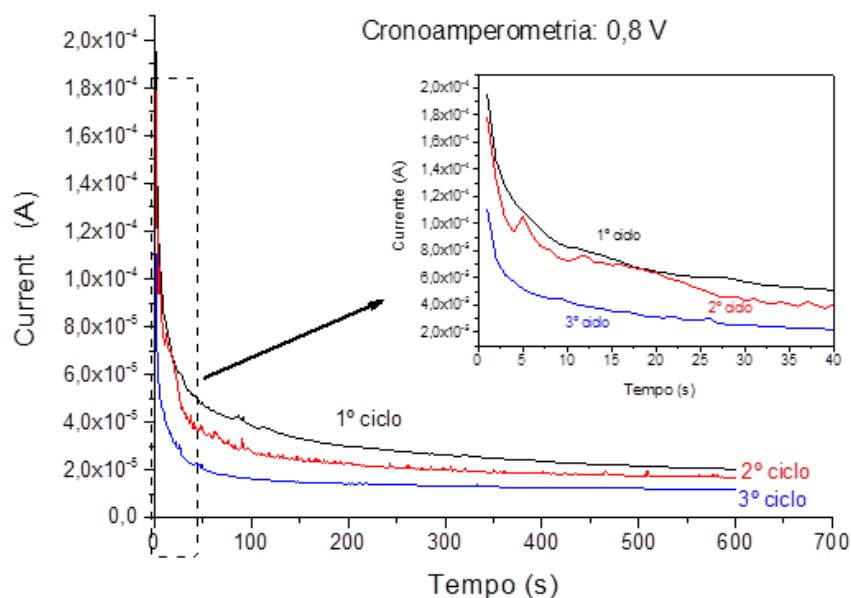


Figura 4-1 - Ciclos de dessalinização de uma solução de NaCl (30g/L) a uma tensão aplicada de 0,8 V

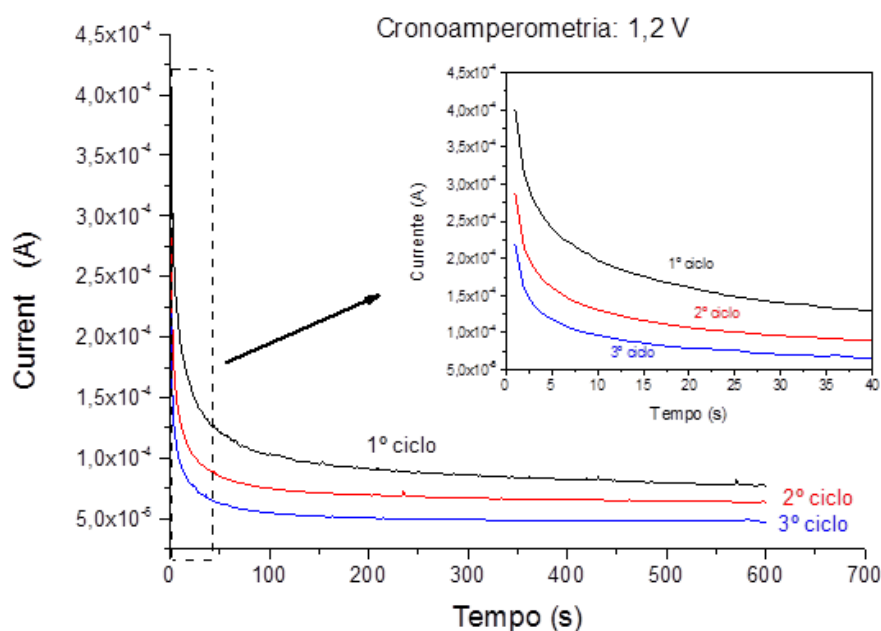


Figura 4-2 - Ciclos de dessalinização de uma solução de NaCl (30g/L) a uma tensão aplicada de 1,2 V

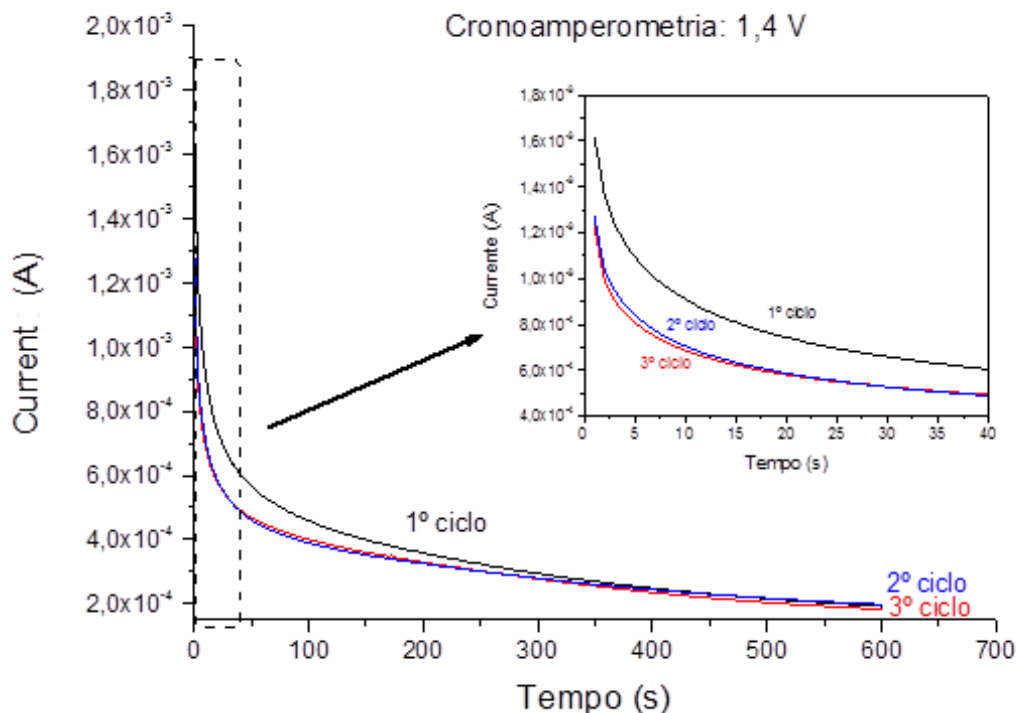


Figura 4-3 - Ciclos de dessalinização de uma solução de NaCl (30g/L) a uma tensão aplicada de 1,4 V.

Como é de se esperar, observa-se que a condutividade da solução diminui ao longo do tempo [1], [2] para as diferentes tensões aplicadas e para os 3 ciclos de dessalinização. No entanto, nos primeiros instantes do processo CDI observa-se uma queda abrupta da corrente, que pode estar relacionada com a degradação dos elétrodos, ou seja, pelo facto de estes já terem sido utilizados em experiências anteriores [3]. Uma vez que o método da condutividade baseia-se numa relação entre corrente inicial e corrente final para determinar a taxa de remoção do sal da água (ver **equação 3.10** no capítulo 3), a existência de uma queda abrupta da corrente nos instantes iniciais leva a que tenhamos dúvidas na escolha do valor da corrente inicial. Este facto pode justificar a não fiabilidade do método da condutividade.

A **Tabela 4-1** reúne os valores de percentagem de sal removido para os três ciclos e para as três diferentes tensões aplicadas, tendo em conta os 2 métodos: por medidas de condutividade (pela **equação 3.10**) e por resíduo a seco. A partir dos resultados apresentados na tabela, a percentagem de sal removido entre os 3 ciclos de dessalinização, para um valor de tensão aplicada, é semelhante, sugerindo que o processo de regeneração dos elétrodos está a ser bem conseguido. No entanto, observa-se uma enorme discrepância de valores entre os dois

métodos (condutividade e resíduo a seco). Como o método de validação por resíduo a seco parece-nos ser um método mais fiável, será esse método que se irá adotar nas experiências seguintes. Em resumo, é de notar que a percentagem de sal removido aumenta com o aumento da tensão aplicada, no entanto, para uma tensão de 1,4 V, a percentagem de remoção dos iões de sal da água diminui ligeiramente em comparação com a percentagem de remoção de sal efetuada a uma tensão de 1,2 V. Isto sugere a ocorrência de outro fenómeno em simultâneo, a eletrólise da água (a tensão para a eletrólise da água é de cerca de 1,23 V) [2][4].

Tabela 4-1 - Valores de sal removido (%) em função das tensões aplicadas e dos ciclos efetuados, segundo o método da condutividade e por resíduo a seco.

Ciclo	% sal removido					
	0,8 V		1,2 V		1,4 V	
	Método da Condutividade (%)	Resíduo a seco (%)	Método da Condutividade (%)	Resíduo a seco (%)	Método da Condutividade (%)	Resíduo a seco (%)
1	89,6	26,0	80,7	37,0	88,1	27,7
2	90,6	31,3	77,9	33,3	85,0	35,7
3	89,2	29,0	78,3	38,3	84,4	36,3

No processo de dessalinização por CDI, a aplicação de tensões elevadas conduz a um maior gasto energético. Deste modo, torna-se importante avaliar o consumo energético para cada uma das tensões aplicadas. A **Tabela 4-2** apresenta a energia que é consumida no processo de adsorção para cada um dos três ciclos efetuados (em mJ e em J/L), a quantidade de sal removida (kg) para 1 m³ de água e a quantidade de energia (em kWh) para a remoção de um quilograma de sal.

Tabela 4-2 - Energia consumida (mJ e J/L), quantidade de sal removido por m³ (Kg/m³) e quantidade de energia por cada quilograma de sal removido (KWh/Kg) na dessalinização de uma solução de NaCl a 30g/L com 0,8 V, 1,2 V e 1,4 V de tensão aplicada.

Ciclo	0,8 V				1,2 V				1,4 V			
	mJ	J/L	kg/ m ³	kWh/ kg	mJ	J/L	kg/m ³	kWh/ kg	mJ	J/L	kg/ m ³	kWh/ kg
1	14,9	1,49	7,80	5,32E-05	68,1	6,81	11,10	1,70E-04	290,0	28,97	8,3	9,70E-04
2	11,7	1,17	9,40	3,46E-05	51,9	5,19	10,00	1,44E-04	259,0	25,88	10,7	6,72E-04
3	7,4	0,74	8,70	2,36E-05	38,2	3,80	11,50	9,23E-05	262,0	26,17	10,9	6,67E-04

Para ambos os processos a diferentes tensões, existe uma diminuição do consumo energético ao longo dos ciclos. No entanto, observa-se que a energia consumida no processo de dessalinização aumenta consideravelmente com o aumento da tensão aplicada nos elétrodos (por exemplo, de 1,49 J/L (0,8 V) para 28,97 J/L (1,4 V)). Além disso, observa-se que o processo é mais eficiente energeticamente para tensões reduzidas. A tensão 0.8 V parece ser a mais eficiente na relação sal removido (kg) para os três ciclos avaliados.

Apesar destes resultados, torna-se difícil avaliar a estabilização do gasto energético somente com o efetuar de 3 ciclos de dessalinização.

4.2. Validação por resíduo a seco: efeito de diferentes tensões

No sentido de se poder avaliar melhor o comportamento do processo de dessalinização (estabilidade das taxas de remoção de sal e de consumo energético), optou-se, nesta fase, por realizar uma sequência de 9 ciclos de adsorção/regeneração. Estes ciclos foram realizados

com diferentes tensões (0,8 V, 1 V, 1,2 V e 1,4 V) e com duas soluções de NaCl com diferentes salinidades: 30 g/L e 10g/L, no sentido de se verificar em que situações se obtêm melhores rendimentos no processo CDI com os elétrodos de carbono escolhidos.

4.2.1. Água com salinidade de 30g/L

Nesta etapa foram realizados 9 ciclos de dessalinização para quatro tensões: 0,8 V, 1 V, 1,2 V e 1,4 V. Os processos de adsorção e de regeneração dos elétrodos seguem os mesmos parâmetros experimentais descritos na **secção 4.1.1**. Por questões de uma melhor imersão dos elétrodos na solução, reduziu-se o volume da solução de NaCl de 10 mL para 8 mL no dispositivo CDI. Por outro lado, a retirada da solução salina do dispositivo foi realizada por uma seringa para aproximar a experiência a um contexto real e para que não fossem influenciados por questões externas (na situação anterior descrita na **secção 4.1.1**, os elétrodos eram colocados em papel absorvente). No fim de cada sequência de 9 ciclos, os elétrodos eram deixados dentro do dispositivo a seco, para que se pudesse realizar a mesma sequência de ciclos seguinte (com outra tensão), sem influência de fatores externos.

Aqui, a taxa de remoção de sal foi avaliada somente pelo método de resíduo a seco. A **Figura 4-4** apresenta as taxas de remoção de sal em gramas (g) para os 9 ciclos de dessalinização e para diferentes valores de tensão aplicada. Os valores encontram-se descritos na **Tabela 4-3**.

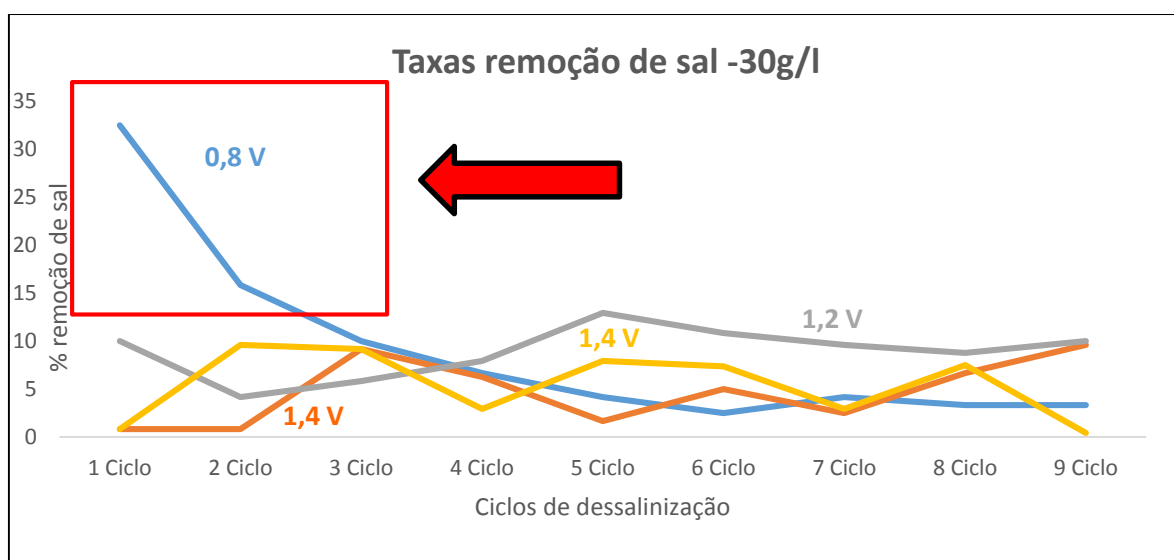


Figura 4-4 - Ciclos de dessalinização de uma solução de NaCl (30g/L) a diferentes tensões aplicadas de 0,8 V, 1 V, 1,2 V e 1,4 V

Tabela 4-3 - Valores de quantidade de sal removido em (%) e em (Kg/m³) em cada um dos ciclos de dessalinização a diferentes tensões aplicadas nos elétrodo, numa solução de NaCl com 30g/L de salinidade.

Ciclo	0,8 V		1 V		1,2 V		1,4 V	
	% remoção	kg/m ³	% remoção	kg/m ³	% remoção	kg/m ³	% remoção	kg/m ³
1	32,50	7,8	0,83	0,2	10,00	2,4	0,83	0,2
2	15,80	3,8	0,83	0,2	4,17	1	9,58	2,3
3	10,00	2,4	9,17	2,2	5,83	1,4	9,17	2,2
4	6,67	1,6	6,25	1,5	7,92	1,9	2,92	0,7
5	4,17	1	1,67	0,4	12,92	3,1	7,92	1,9
6	2,50	0,6	5,00	1,2	10,83	2,6	7,38	1,7
7	4,17	1	2,50	0,6	9,58	2,3	2,92	0,7
8	3,33	0,8	6,67	1,6	8,75	2,1	7,50	1,8
9	3,33	0,8	9,58	2,3	10,00	2,4	0,42	0,1

As maiores taxas de remoção observam-se logo na primeira sequência de ciclos realizada a 0,8 V de tensão aplicada. Isto leva a sugerir que o processo de regeneração dos elétrodo não está a ser bem conseguido, visto que só se conseguiram bons resultados nos primeiros 3 ciclos para a tensão inicialmente utilizada de 0,8 V. Colocou-se também a hipótese de que o procedimento de colocação dos elétrodo a seco no dispositivo CDI no final dos 9 ciclos (antes da mudança para um novo valor de tensão), não seria o mais correto. Por conseguinte, alterou-se este procedimento, para a nova solução de 10g/L.

4.2.2. Água com salinidade de 10g/L

A mesma sequência de 9 ciclos a quatro diferentes tensões (0,8 V, 1 V, 1,2 V e 1,4 V) foi realizada agora para uma solução de NaCl com 10g/L de forma a verificar o comportamento do processo de CDI para uma solução com salinidade inferior à água do mar. A regeneração dos elétrodo foi mantida a 0 V durante 10 min. No entanto, os elétrodo utilizados durante o processo de CDI eram colocados em um recipiente com água desionizada com o intuito de permitir uma melhoria na limpeza dos elétrodo, uma vez que iriam ser utilizados no dia seguinte em uma sequência idêntica, mas com uma tensão elétrica diferente.

A **Figura 4-5** apresenta as taxas de remoção de sal em gramas (g) para os 9 ciclos de dessalinização e para diferentes valores de tensão aplicada. Os valores encontram-se descritos na **Tabela 4-4**.

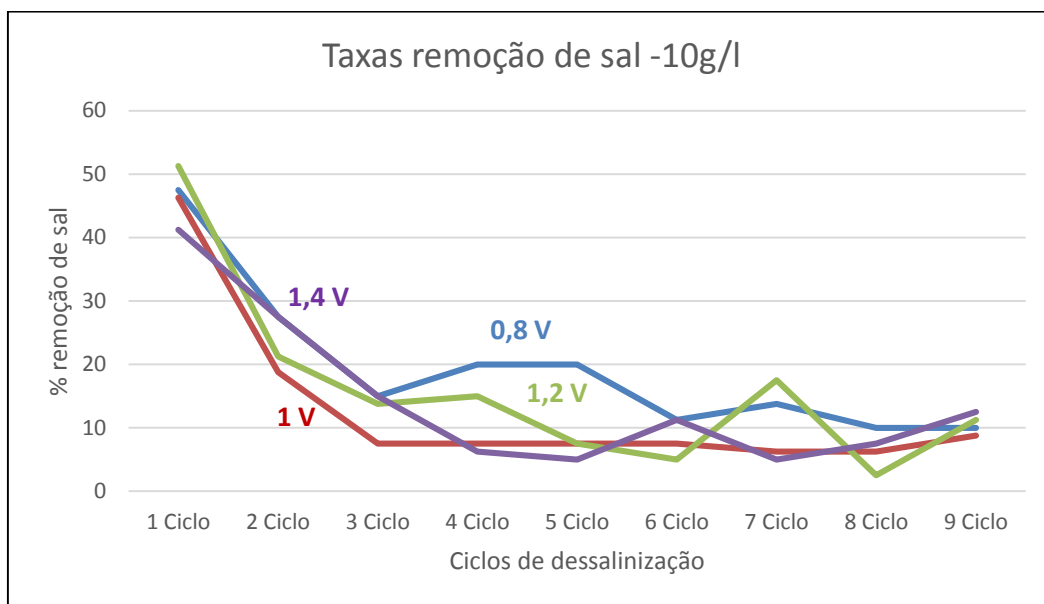


Figura 4-5 - Ciclos de dessalinização de uma solução de NaCl (10g/L) a diferentes tensões aplicadas de 0.8 V, 1 V, 1,2 V e 1,4 V.

Tabela 4-4 - Valores de quantidade de sal removido em (%) e em (Kg/m³) em cada um dos ciclos de dessalinização a diferentes tensões aplicadas nos elétrodos, numa solução de NaCl com 10g/L de salinidade.

Ciclo	0,8 V		1 V		1,2 V		1,4 V	
	% remoção	kg/m ³	% remoção	kg/m ³	% remoção	kg/m ³	% remoção	kg/m ³
1	47,50	3,8	46,25	3,7	51,25	4,1	41,25	3,3
2	27,50	2,2	18,75	1,5	21,25	1,7	27,50	2,2
3	15,00	1,2	7,50	0,6	13,75	1,1	15,00	1,2
4	20,00	1,6	7,50	0,6	15,00	1,2	6,25	0,5
5	20,00	1,6	7,50	0,6	7,50	0,6	5,00	0,4
6	11,25	0,9	7,50	0,6	5,00	0,4	11,25	0,9
7	13,75	1,1	6,25	0,5	17,50	1,4	5,00	0,4
8	10,00	0,8	6,25	0,5	2,50	0,2	7,50	0,6
9	10,00	0,8	8,75	0,7	11,25	0,9	12,50	1

As maiores taxas de remoção de sal observam-se logo nos primeiros 3 a 4 ciclos, para as quatro tensões aplicadas. Parece haver uma estabilização na taxa de remoção de sal ao fim do 6º ciclo para as tensões mais baixas de 0,8 V e 1 V. Por outro lado, as taxas de remoção de sal para esta solução de 10g/L são maiores do que se obteve para a solução de 30 g/L. Ao que parece, a metodologia de mergulhar os elétrodos em água desionizada no fim de cada 9 ciclos melhorou o desempenho do processo de dessalinização (por comparação com os resultados obtidos para a solução de 30g/L de salinidade).

4.3. Consumo energético do processo de dessalinização

Um importante fator a ter em conta num processo de dessalinização é o seu consumo energético. Com os 3 ciclos realizados anteriormente numa solução de 30 g/L de salinidade verificava-se um declínio do consumo de energia ao longo dos ciclos. No entanto não se conseguia identificar se e/ou quando acontecia a sua estabilização. Por conseguinte, fez-se uma análise do gasto energético em cada um dos 9 ciclos, para as 4 tensões aplicadas e para as duas soluções de 30g/L e 10g/L estudadas. As **Figuras 4-6 e 4-7** apresentam o consumo energético em Joules para as soluções de 30g/L e 10 g/L respetivamente. Os valores encontram-se descritos na **Tabela 4-5 e 4-6**, respetivamente.

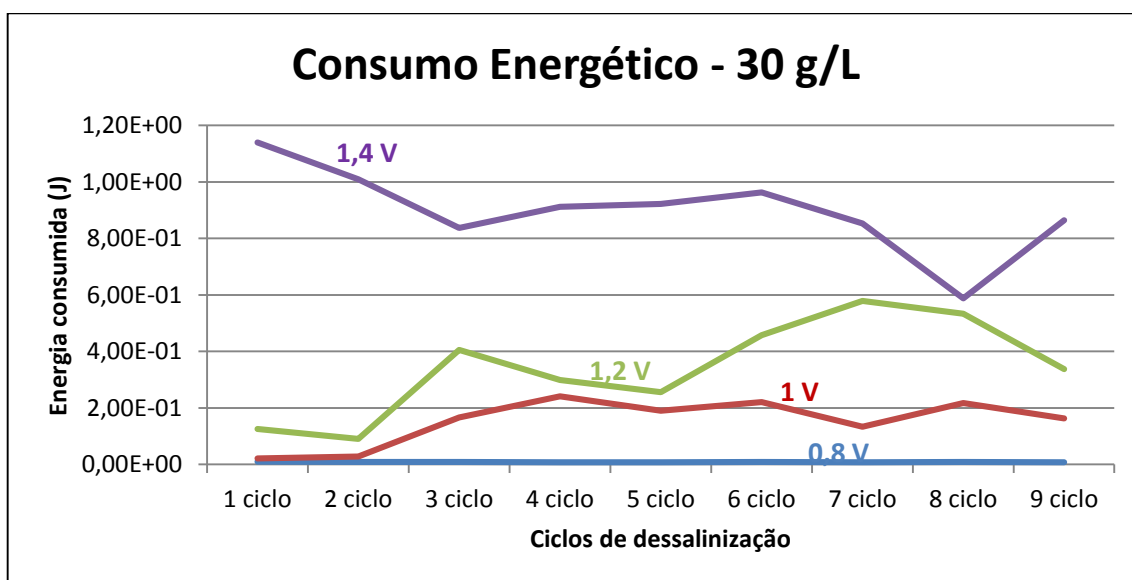


Figura 4-6 - Consumo energético para cada ciclo de dessalinização de uma solução de NaCl (30g/L) a diferentes tensões aplicadas de 0,8 V, 1 V, 1,2 V e 1,4 V.

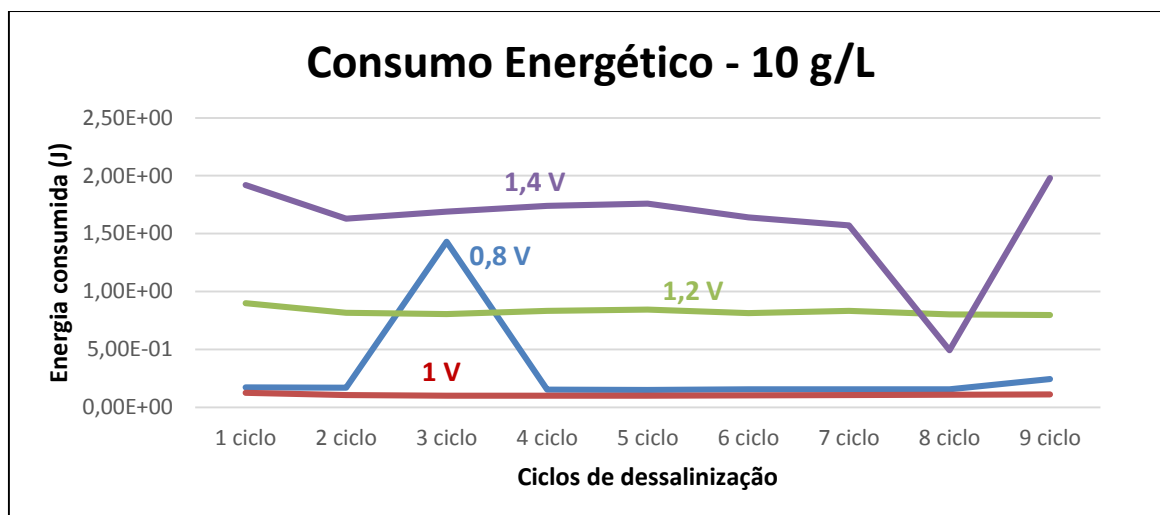


Figura 4-7 - Consumo energético para cada ciclo de dessalinização de uma solução de NaCl (10g/L) a diferentes tensões aplicadas de 0.8 V, 1 V, 1,2 V e 1,4 V.

Pela análise dos gráficos observa-se que a partir do 5º/6º ciclos, a energia consumida parece estabilizar bem como todos os parâmetros que dependem desta energia.

Tabela 4-5 - Energia consumida (J/L), quantidade de sal removido por m³ de água (kg/m³) e quantidade de energia consumida por cada quilograma de sal (kWh/Kg) no processo de dessalinização de uma solução de NaCl a 30g/L com 0,8 V, 1,2 V e 1,4 V de tensão aplicada.

Ciclo	0,8 V			1 V			1,2 V			1,4 V		
	J/L	kg/ m ³	kWh/ kg	J/L	kg/ m ³	kWh/ kg	J/L	kg/ m ³	kWh/ kg	J/L	kg/ m ³	kWh/ kg
1	1,03	0,5	5,57E-04	2,09	0,2	2,91E-03	12,58	2,4	1,46E-03	113,96	0,2	1,58E-01
2	0,83	1,7	1,36E-04	2,80	0,2	3,89E-03	9,054	1	2,51E-03	100,63	2,3	1,22E-02
3	0,82	2	1,15E-04	16,64	2,2	2,10E-03	40,52	1,4	8,04E-03	83,70	2,2	1,06E-02
4	0,82	1,1	2,08E-04	24,13	1,5	4,47E-03	29,88	1,9	4,37E-03	91,25	0,7	3,62E-02
5	0,82	1,8	1,26E-04	19,04	0,4	1,32E-02	25,64	3,1	2,30E-03	92,18	1,9	1,35E-02
6	0,86	1,3	1,85E-04	22,11	1,2	5,12E-03	45,79	2,6	4,89E-03	96,26	1,7	1,51E-02
7	0,80	1,9	1,18E-04	13,33	0,6	6,17E-03	57,95	2,3	7,00E-03	85,29	0,7	3,38E-02
8	0,87	0,8	3,03E-04	21,71	1,6	3,77E-03	53,40	2,1	7,06E-03	58,84	1,8	9,08E-03
9	0,82	0,8	2,86E-04	16,26	2,3	1,96E-03	33,65	2400	3,90E-03	86,43	100	2,40E-01

Tabela 4-6 - Energia consumida (J/L), quantidade de sal removido por m³ de água (kg/m³) e quantidade de energia consumida por cada quilograma de sal (kWh/Kg) no processo de dessalinização de uma solução de NaCl a 10g/L com 0,8 V, 1,2 V e 1,4 V de tensão aplicada.

Ciclo	0,8 V			1 V			1,2 V			1,4 V		
	J/L	kg/ m ³	kWh/ kg	J/L	kg/ m ³	kWh/ kg	J/L	kg/ m ³	kWh/ kg	J/L	kg/ m ³	kWh/ kg
1	17,16	3,8	1,25E-03	12,43	3,7	9,33E-04	90,04	4,1	6,10E-03	192,13	3,3	1,62E-02
2	16,77	2,2	2,12E-03	10,47	1,5	1,94E-03	81,73	1,7	1,34E-02	163,42	2,2	2,06E-02
3	143,18	1,2	3,31E-02	9,98	0,6	4,62E-03	80,46	1,1	2,03E-02	168,92	1,2	3,91E-02
4	15,28	1,6	2,65E-03	9,98	0,6	4,62E-03	83,33	1,2	1,93E-02	174,25	0,5	9,68E-02
5	15,06	1,6	2,61E-03	10,10	0,6	4,68E-03	84,35	0,6	3,91E-02	175,77	0,4	1,22E-01
6	15,61	0,9	4,82E-03	10,38	0,6	4,80E-03	81,32	0,4	5,65E-02	163,56	0,9	5,05E-02
7	15,39	1,1	3,89E-03	10,55	0,5	5,86E-03	83,39	1,4	1,65E-02	156,73	0,4	1,09E-01
8	15,51	0,8	5,38E-03	10,86	0,5	6,03E-03	80,14	0,2	1,11E-01	49,36	0,6	2,29E-02
9	24,36	0,8	8,46E-03	11,21	0,7	4,45E-03	79,65	0,9	2,46E-02	197,78	1	5,49E-02

Os resultados apresentados nas tabelas 4.5 e 4.6 sugerem que a maximização da taxa de remoção de sal resulta em um maior consumo energético. No entanto para a solução de salinidade 10g/L, observa-se que para uma tensão de 0,8 V obtém-se um melhor rendimento remoção/custo, uma vez que é com esta tensão que se obtém um menor consumo energético por cada quilograma de sal removido. Por outro lado, observa-se que a eficiência do processo de remoção de sal depende da salinidade da solução inicial, o que sugere um fraco desempenho do processo CDI para níveis de salinidade elevados, como por exemplo para a salinidade da água do mar (30 g/L).

4.4. Processo CDI com diferentes tempos

Nos testes anteriores, o processo CDI foi efetuado durante 10 minutos. Aqui, com esta experiência pretende-se analisar o comportamento do processo CDI com um tempo mais reduzido, de 5 e 2 minutos. Isto é, as etapas de adsorção e dessorção terão ambas uma duração de 5 minutos ou 2 minutos.

O processo de adsorção foi repetido por 6 ciclos, em que os elétrodos imersos em 8 mL de uma solução salina de 10g/L estiveram alimentados com uma tensão elétrica de 1 V durante os tempos estipulados. Terminado o tempo de remoção, a solução resultante foi retirada do dispositivo (com uma seringa) para a realização do procedimento de validação por resíduo a seco a fim de avaliar a taxa de sal removido em cada ciclo.

No processo de regeneração dos elétrodos (dessorção), foi colocada uma solução salina de 8 mL em que os elétrodos estiveram alimentados a 0 V durante 5 minutos (2 minutos). Terminado este tempo esta solução era retirada com a seringa e colocada fora. As percentagens de sal removido bem como a quantidade de sal removido por m³ encontram-se na **tabela 4-7**, para os processos que ocorreram a 5 minutos e a 2 minutos.

Antes da sequência de ciclos foi colocada água salgada no dispositivo CDI de forma a remover possíveis iões de sal contidos nos elétrodos. Esse ciclo teve uma duração de 600 segundos. Terminado esse ciclo a água foi retirada do dispositivo e colocada fora.

Tabela 4-7 - Sal removido (% e em Kg/m³) para os 6 ciclos de dessalinização de uma solução salina de 10 g/L com 1 V de tensão aplicada. Ciclos de dessalinização a 5 e a 2 minutos.

Ciclos	Sal removido			
	%		kg/m ³ (kg)	
	5 min	2 min	5 min	2 min
1	50,0	41,3	4	3,3
2	28,8	21,3	2,3	1,7
3	6,3	11,3	0,5	0,9
4	12,5	7,5	1	0,6
5	3,8	8,8	0,3	0,7
6	12,5	2,5	1	0,2

Através dos resultados obtidos e por comparação com os resultados obtidos para 1 V de tensão e 10 minutos de remoção (ver tabela 4.4) percebe-se facilmente que para 5 minutos e 2 minutos de duração do processo existe uma maior oscilação dos valores das taxas de sal removido. No entanto, em alguns ciclos obtém-se taxas de remoção significativas tal como acontecia em experiências anteriores onde o tempo utilizado era 600 segundos. Estes resultados devem ser tomados em conta uma vez que podemos obter praticamente o mesmo rendimento do processo CDI (em termos de sal removido) para menor tempo de dessalinização, o que se traduz num menor consumo energético.

4.4.1. Consumos energéticos

Fazendo uma análise do consumo energético do processo CDI (**figura 4-8**), observa-se que o consumo energético é da mesma ordem de grandeza para os processos de dessalinização de uma solução de NaCl a 10g/L de salinidade com duração de 10, 5 e 2 minutos, através dos quais se obteve taxas de remoção semelhantes. É também de salientar que o consumo energético parece tornar-se mais estável a partir do 3º ciclo de dessalinização.

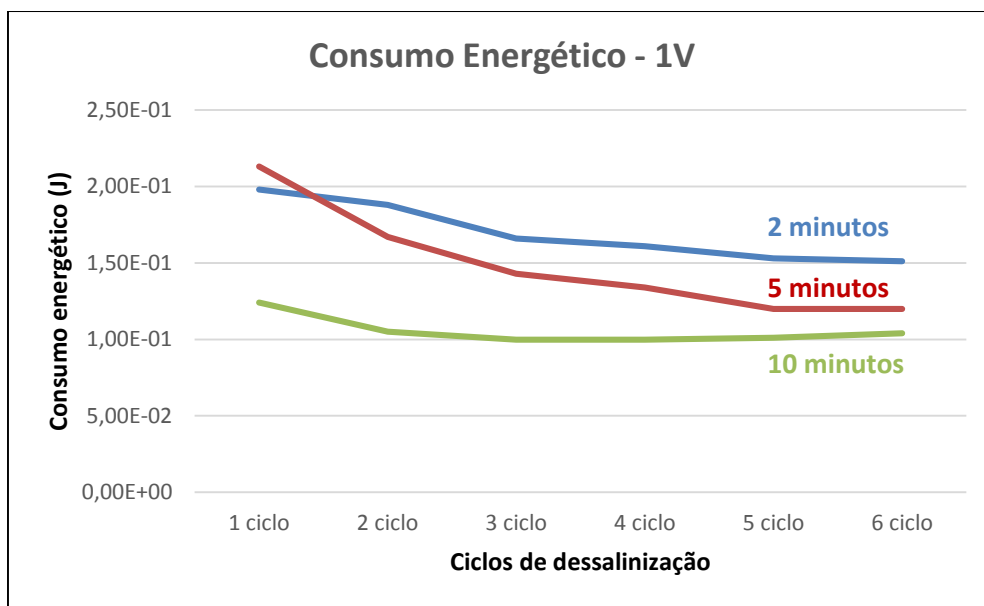


Figura 4-8 - Consumo energético para 6 ciclos de dessalinização de uma solução de NaCl (10g/L) a uma tensão de 1 V, quando o processo é efetuado em 10, 5 e 2 minutos

4.5. Bibliografia

- [1] H. Li, L. Pan, Y. Zhang, L. Zou, C. Sun, Y. Zhan, and Z. Sun, “Kinetics and thermodynamics study for electrosorption of NaCl onto carbon nanotubes and carbon nanofibers electrodes,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 485, no. 1–3, pp. 161–166, Jan. 2010.
- [2] C. H. Hou, C. Y. Huang, and C. Y. Hu, “Application of capacitive deionization technology to the removal of sodium chloride from aqueous solutions,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 10, no. 4, pp. 753–760, Jul. 2013.
- [3] Farmer, J.C.; Fix, D.V.; Mack, G.V.; Pekala, R.W. & Poco, J.F. *Capacitive, deionization with carbon aerogel electrodes: Carbonate, sulfate, and phosphate*. California. UNT Digital Library. <http://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc622882/>. Accessed October 25, 2016.

Capítulo 5

5. Regeneração dos elétrodo

Com a realização dos 9 ciclos de dessalinização numa solução salina de 30g/L percebeu-se que a regeneração dos elétrodo não estava a ser devidamente realizada, uma vez que só se obteve resultados relativamente satisfatórios nos primeiros 3 ciclos da primeira sequência de testes (primeiros 3 ciclos com tensão elétrica de 0,8 V – ver capítulo 4). Como consequência, na realização da experiência de 9 ciclos numa solução salina de 10g/L, os elétrodo foram colocados num recipiente com água desionizada com o objetivo de tornar mais eficiente o processo de regeneração. Este procedimento conduziu a algumas melhorias na dessalinização, principalmente nos primeiros 3 ciclos de cada sequência, pois a partir do 3º ciclo verificou-se uma queda bastante significativa da eficiência do processo CDI.

Posto isto, e após consulta bibliográfica relacionada com a técnica utilizada, tentou-se encontrar uma forma que nos permitisse aumentar a eficiência do processo CDI durante um maior número de ciclos.

5.1. Banho ultrassónico

Com o objetivo de melhorar o processo CDI ao longo de vários ciclos, L. Zou *et al.*[1] realizou um procedimento que envolveu o recurso a um banho ultrassónico para a regeneração dos elétrodo de carbono. Efetuou-se esse procedimento para os nossos elétrodo, cujos resultados encontram-se descritos a seguir.

Deste modo, foi efetuada uma sequência de 9 ciclos de dessalinização com uma solução salina de 10g/L. No processo de adsorção dos iões de sal (retirada dos iões de sal da solução) os elétrodo estiveram alimentados por uma tensão de 1 V durante 10 minutos. Terminado esse tempo, a solução resultante foi retirada do dispositivo (com a ajuda de uma seringa) para a realização do procedimento de validação por resíduo a seco (para avaliar a taxa de sal removido em cada ciclo de dessalinização). No período de regeneração dos elétrodo, estes foram colocados num recipiente com água desionizada que por sua vez foi colocado num banho

ultrassónico durante 10 minutos no nível máximo de vibração (figura 5-1.). A temperatura no final do processo não era superior a 40 °C.

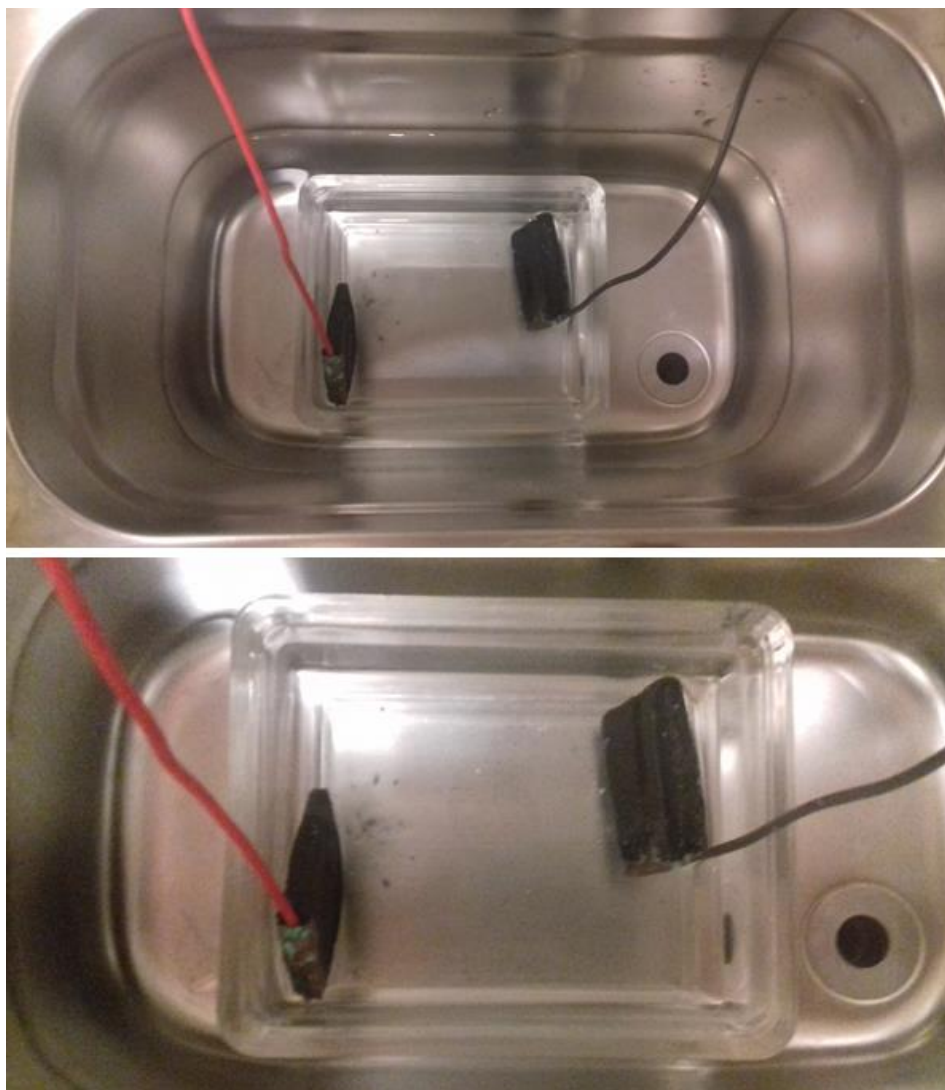


Figura 5-1 - Eléktodos de carbono imersos em água desionizada dentro da câmara ultrassónica

As percentagens de sal removido bem como a quantidade de sal removido por m³ encontram-se na **tabela 5-1**.

É de notar que antes de se proceder ao primeiro ciclo de dessalinização, foi colocada água salgada no dispositivo CDI de forma a remover possíveis iões de sal contidos nos eléctrodos (“limpeza dos eléctrodos”). Esse processo teve uma duração de 10 min. Terminado esse processo, a água foi retirada do dispositivo.

No final de cada sequência de 9 ciclos, os elétrodos eram deixados num recipiente com água desionizada, de forma a realizar a sua regeneração no dia seguinte.

Tabela 5-1 - Sal removido (% e em kg/m³) para os 9 ciclos de dessalinização de uma solução salina de 10 g/L com 1 V de tensão aplicada. Elétrodos no banho ultrassónico.

Ciclos	Sal removido	
	%	kg/m ³ (kg)
1	50	3,8
2	50	2,2
3	48,75	1,2
4	48,75	1,6
5	47,5	1,6
6	47,5	0,9
7	50	1,1
8	50	0,8
9	50	0,8

Com esta alteração na etapa de regeneração dos elétrodos através do banho ultrassónico, conseguiu-se obter taxas de remoção de sal na ordem dos 50% em cada um dos ciclos. No entanto, estes resultados não podem ser considerados num contexto de aplicação real, pois na realidade pretende-se que os elétrodos sejam regenerados no interior do dispositivo CDI num volume de solução de 8 mL (e não num recipiente externo com maior volume de solução) e quando estão imersos numa solução salina (e não em água desionizada).

Deste modo, realizou-se uma nova sequência de 9 ciclos semelhante à anterior, mas no processo de regeneração dos elétrodos, em vez de se colocar os elétrodos num recipiente com água desionizada no banho ultrassónico, colocou-se o dispositivo CDI com os elétrodos imersos numa solução salina de 10g/L (confinados num volume de 8 mL), durante 10 minutos e no nível máximo de vibração (**figura 5-2.**).

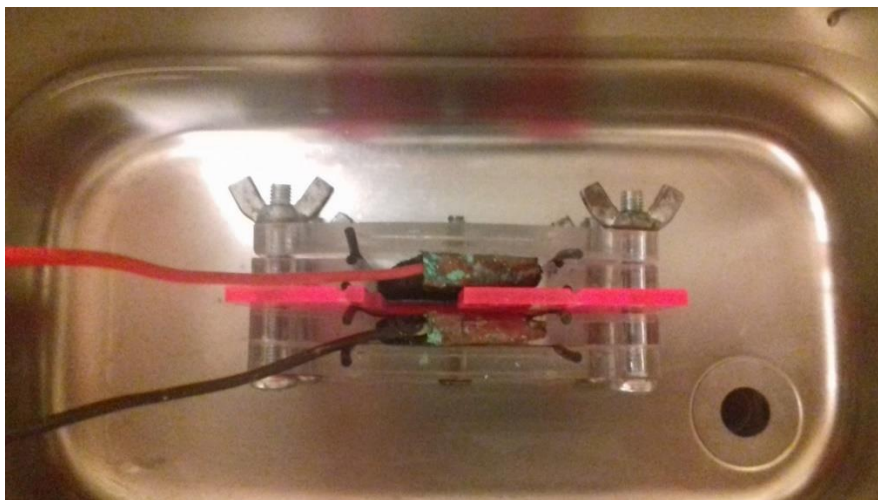


Figura 5-2 - Dispositivo CDI no interior da câmara ultrassónica

As percentagens de sal removido bem como a quantidade de sal removido por m^3 encontram-se na **tabela 5-2**, agora com o dispositivo no banho ultrassónico.

Tabela 5-2 - Sal removido (% e em kg/m^3) para os 9 ciclos de dessalinização de uma solução salina de 10 g/L com 1 V de tensão aplicada. Eléttodos + dispositivo CDI no banho ultrassónico.

Ciclos	Sal removido	
	%	kg/m^3 (kg)
1	50,0	4
2	20,0	1,6
3	15,0	1,2
4	17,5	1,4
5	13,8	1,1
6	16,3	1,3
7	11,3	0,9
8	12,5	1
9	12,5	1

Os resultados obtidos não são tão satisfatórios como os resultados da experiência anterior, no entanto observam-se melhorias significativas relativamente às experiências em que o período de regeneração dos elétrodos era realizado com uma tensão a 0 V (ver capítulo 4).

5.2. Processo de duas etapas: Tensão zero e Tensão invertida

De forma a não introduzir um fator externo ao sistema em estudo para a regeneração dos elétrodos (como é o caso do banho ultrassónico), tentou-se realizar um estudo em função da tensão aplicada para melhoria do processo de regeneração. Deste modo, para além de utilizarmos uma tensão a 0 V, foi aplicada uma tensão inversa à tensão utilizada no período de adsorção de iões de sal. Esta técnica da utilização de uma tensão elétrica reversa é utilizada em processos de MCDI (CDI por membrana) [2], no entanto pretende-se verificar a eficiência deste método no processo de CDI durante um curto período de tempo.

Deste modo, foi efetuada uma sequência de 9 ciclos de dessalinização com uma solução salina de 10g/L. O processo de adsorção dos iões de sal é semelhante ao processo anterior utilizado nas experiências do banho ultrassónico (tensão de 1 V durante 10 minutos nos elétrodos). Terminado esse tempo, a solução resultante foi retirada do dispositivo (com a ajuda de uma seringa) para a realização do procedimento de validação por resíduo a seco (para avaliar a taxa de sal removido em cada ciclo de dessalinização). No período de regeneração dos elétrodos, em que os elétrodos estão imersos nos 8 mL de solução salina, estes estiveram alimentados a uma tensão elétrica de -1 V durante 1 minuto e a uma tensão de 0 V durante mais 540 segundos, perfazendo um total de 10 minutos como nas experiências anteriores.

Seguiu-se o mesmo procedimento inicial e final de cada sequência de 9 ciclos. No início foi colocada água salgada no dispositivo CDI de forma a remover possíveis iões de sal contidos nos elétrodos (“limpeza dos elétrodos”). Esse processo teve uma duração de 10 min. Terminado esse processo, a água foi retirada do dispositivo. No final de cada sequência de 9 ciclos, os elétrodos eram deixados num recipiente com água desionizada, de forma a realizar a sua regeneração para o dia seguinte.

As percentagens de sal removido bem como a quantidade de sal removido por m³ encontram-se na **tabela 5-3**.

Tabela 5-3 - Sal removido (% e em kg/m³) para os 9 ciclos de dessalinização de uma solução salina de 10 g/L com 1 V de tensão aplicada. Eléttodos a -1 V e 0 V no processo de regeneração.

Ciclos	Sal removido	
	%	kg/m ³ (kg)
1	48,8	3,9
2	21,3	1,7
3	15,0	1,2
4	7,50	0,6
5	7,50	0,6
6	7,50	0,6
7	7,50	0,6
8	10,0	0,8
9	11,3	0,9

Esta técnica apresenta também grandes dificuldades em obter bons resultados de dessalinização em sequências superiores a 3 ciclos.

5.3. Processo de quatro etapas: Tensão zero e Tensão invertida

Com esta experiência pretende-se verificar se existe melhorias significativas em relação ao procedimento anterior de duas etapas, utilizando-se 4 etapas. Todo o procedimento de adsorção de iões de sal foi semelhante à exceção do processo de regeneração dos eléctrodos que englobou 4 etapas.

1ª Etapa: Eléttodos alimentados por uma tensão reversa de -1 V durante 60 segundos;

2ª Etapa: Eléttodos alimentados por uma tensão de 0 V durante 240 segundos;

3ª Etapa: Eléktodos alimentados novamente por uma tensão reversa de -1 V durante 60 segundos;

4ª Etapa: Por fim os eléctodos são novamente alimentados por uma tensão de 0 V durante 240 segundos.

As percentagens de sal removido bem como a quantidade de sal removido por m³ encontram-se na **tabela 5-4**.

Tabela 5-4 - Sal removido (% e em kg/m³) para os 9 ciclos de dessalinização de uma solução salina de 10 g/L com 1 V de tensão aplicada. Quatro etapas no processo de regeneração

Ciclos	Sal removido	
	%	kg/m ³ (kg)
1	47,5	3,8
2	17,5	1,4
3	7,50	0,6
4	5,00	0,4
5	7,50	0,6
6	7,50	0,6
7	6,25	0,5
8	8,75	0,7
9	10,0	0,8

Pelos resultados observados, esta metodologia não apresenta melhorias relativamente ao procedimento anterior.

5.4. Método da Frequência

Com esta experiência pretende-se provocar uma vibração nos iões de sal contidos no eléctrodo de forma a facilitar a sua remoção. Desta forma, pretende-se analisar o comportamento dos eléctrodos nos processos de dessorção de sal com diferentes frequências e tensões elétricas, de forma a tentar obter uma melhoria considerável no processo de CDI.

5.4.1. *Single Frequency 1Hz – 1 V*

Neste teste experimental todo o procedimento de 9 ciclos de adsorção de iões de sal foi semelhante às experiências anteriores (10 min a 1 V de tensão aplicada nos eléctrodos) à exceção do processo de regeneração dos eléctrodos. Os eléctrodos imersos em 8 mL de solução salina foram alimentados por um sinal sinusoidal com uma frequência de 1 Hz e com uma amplitude de 1 V durante um período de 10 minutos, no processo de regeneração dos eléctrodos.

As percentagens de sal removido bem como a quantidade de sal removido por m³ encontram-se na **tabela 5-5**.

Tabela 5-5 - Sal removido (% e em kg/m³) para os 9 ciclos de dessalinização de uma solução salina de 10 g/L com 1 V de tensão aplicada. Processo de regeneração a uma frequência de 1Hz

Ciclos	Sal removido	
	%	kg/m ³ (kg)
1	48,8	3,8
2	18,8	1,4
3	8,8	0,6
4	6,3	0,4
5	2,5	0,6
6	2,5	0,6
7	3,8	0,5
8	3,8	0,7
9	3,8	0,8

Este teste não demonstra melhoria em termos da taxa de remoção de sal.

5.4.2. *Single Frequency 100Hz – 1 V*

Tal como no teste experimental anterior pretende-se, aqui, utilizar na fase de regeneração dos elétrodos um sinal sinusoidal com uma frequência de 100 Hz e com uma tensão idêntica à tensão utilizada durante o processo de adsorção dos iões de sal (1 V) durante 10 minutos. Todo o procedimento de 9 ciclos de adsorção de iões de sal foi semelhante às experiências anteriores (10 min a 1 V de tensão aplicada nos elétrodos).

As percentagens de sal removido bem como a quantidade de sal removido por m^3 encontram-se na **tabela 5-6**.

Tabela 5-6 - Sal removido (% e em kg/m^3) para os 9 ciclos de dessalinização de uma solução salina de 10 g/L com 1 V de tensão aplicada. Processo de regeneração a uma frequência de 100 Hz.

Ciclos	Sal removido	
	%	kg/m^3 (kg)
1	50,0	4
2	17,5	1,4
3	7,5	0,6
4	15	1,2
5	7,5	0,6
6	6,3	0,5
7	3,8	0,3
8	3,8	0,3
9	6,3	0,5

Este teste de alteração da frequência do sinal sinusoidal de 1 Hz para 100 Hz não introduz melhoria no processo de remoção de sal.

5.4.3. *Single Frequency 10 000Hz – 1 V*

Tal como nos testes anteriores aplicou-se um sinal sinusoidal nos eléktodos, mas agora com uma frequência bastante mais elevada de 10000 Hz. A amplitude de tensão elétrica aplicada é idêntica à tensão utilizada durante o processo de adsorção (1 V). Todo o procedimento de 9 ciclos de adsorção de iões de sal foi semelhante às experiências anteriores (10 min a 1 V de tensão aplicada nos eléktodos).

As percentagens de sal removido bem como a quantidade de sal removido por m³ encontram-se na **tabela 5-7**.

Tabela 5-7 - Sal removido (% e em kg/m³) para os 9 ciclos de dessalinização de uma solução salina de 10 g/L com 1 V de tensão aplicada. Processo de regeneração a uma frequência de 10000 Hz.

Ciclos	Sal removido	
	%	kg/m ³ (kg)
1	50,0	4
2	16,3	1,3
3	6,3	0,5
4	6,3	0,5
5	10	0,8
6	12,5	1
7	10	0,8
8	6,3	0,5
9	10	0,8

Tal como nas tentativas anteriores de utilização de um sinal sinusoidal, a alteração da frequência para 10000 Hz não se traduz numa significativa melhoria do processo de remoção de sal.

5.4.4. *Single Frequency 100 Hz – 1,8 V*

Tendo em conta que os testes experimentais que utilizaram diferentes frequências (1 Hz a 10000 Hz) no processo de regeneração dos elétrodos não tornaram o processo de remoção de sal da água mais eficiente, optou-se por alterar a amplitude da tensão aplicada, mantendo a frequência do sinal constante (100 Hz). Todo o procedimento de 9 ciclos de adsorção de iões de sal foi semelhante às experiências anteriores (10 min a 1 V de tensão aplicada nos elétrodos).

A primeira experiência recorreu a uma tensão de 1,8 V. Mais concretamente, os elétrodos mergulhados numa solução salina de 8 mL estiveram alimentados por um sinal sinusoidal com uma frequência de 100Hz e com uma amplitude de 1,8V durante um período de 600 segundos. As percentagens de sal removido bem como a quantidade de sal removido por m³ encontram-se na **tabela 5-8**.

Tabela 5-8 - Sal removido (% e em kg/m³) para os 9 ciclos de dessalinização de uma solução salina de 10 g/L com 1 V de tensão aplicada. Processo de regeneração a uma frequência de 100 Hz e a 1,8 V de tensão.

Ciclos	Sal removido	
	%	kg/m ³ (kg)
1	47,5	3,8
2	15,0	1,2
3	7,5	0,6
4	7,5	0,6
5	10	0,8
6	11,3	0,9
7	10	0,8
8	8,8	0,7
9	8,8	0,7

Tal como nas tentativas anteriores não se encontram grandes melhorias em termos de remoção, embora se tenha conseguido uma maior estabilidade das taxas.

5.4.5. *Single Frequency 100 Hz – 3 V*

Tal como no teste experimental anterior pretende-se aplicar um sinal sinusoidal de 100 Hz de frequência, mas agora com um valor de tensão superior, 3 V, durante 10 minutos. Todo o procedimento de 9 ciclos de adsorção de iões de sal foi semelhante às experiências anteriores (10 min a 1 V de tensão aplicada nos elétrodos).

As percentagens de sal removido bem como a quantidade de sal removido por m³ encontram-se na **tabela 5-9**.

Tabela 5-9 - Sal removido (% e em kg/m³) para os 9 ciclos de dessalinização de uma solução salina de 10 g/L com 1 V de tensão aplicada. Processo de regeneração a uma frequência de 100 Hz e a 3 V de tensão.

Ciclos	Sal removido	
	%	kg/m ³ (kg)
1	48,8	3,9
2	20,0	1,6
3	15,0	1,2
4	10,0	0,8
5	12,5	1
6	12,5	1
7	10,0	0,8
8	12,5	1
9	11,3	0,9

Tal como nas tentativas anteriores não se encontraram grandes melhorias em termos de remoção, no entanto continua-se a verificar alguma estabilidade nas taxas de remoção, a partir do 3º ciclo.

Fazendo uma análise do consumo energético (**Figura 5-3**) dos procedimentos efetuados com o método da frequência, observa-se que em todos eles o gasto energético é semelhante, no

entanto o procedimento a 1 Hz apresenta um consumo energético um pouco superior. Praticamente todos os testes atingem a estabilidade energética a partir do 4º ciclo de dessalinização.

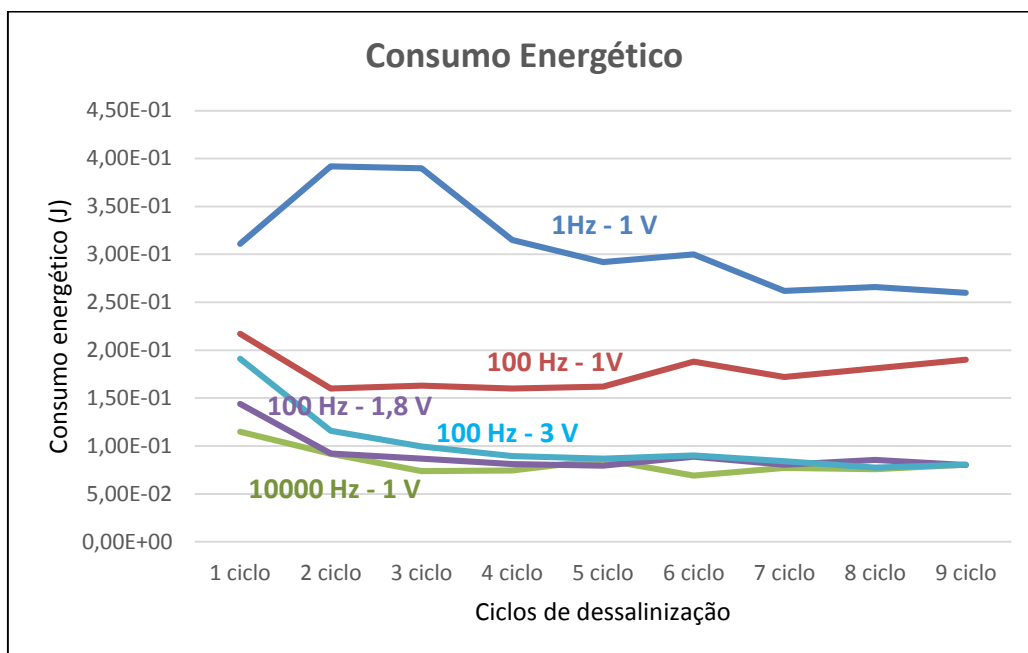


Figura 5- 3 - Consumo energético ao longo dos 9 ciclos de dessalinização de uma solução de NaCl (10g/L) com a aplicação de um sinal sinusoidal a diferentes frequências e tensões

5.5. Tempo de dessorção

Após as tentativas anteriormente mencionadas para regeneração dos elétrodos, realizaram-se dois testes de regeneração dos elétrodos utilizando dois tempos diferentes no processo de dessorção: 1h e 24 h.

5.5.1. Regeneração dos elétrodos – 1 hora

O processo de adsorção dos iões de sal foi realizado em 6 ciclos, em que os elétrodos foram imersos em 8 mL de solução salina (10g/L) e alimentados por uma tensão de 1 V durante 600 segundos. Após esse processo, a solução resultante foi retirada do dispositivo (com a ajuda de uma seringa) para a realização do procedimento de validação por resíduo a seco a fim de verificar a taxa de remoção de sal por cada ciclo de dessalinização.

No processo de regeneração, foi colocada a solução salina (10g/L) de 8 mL no dispositivo CDI, deixando os elétrodos imersos durante 1 hora. Passado esse tempo de regeneração, a solução salina foi retirada com uma seringa e colocada fora.

As percentagens de sal removido bem como a quantidade de sal removido por m³ encontram-se na **tabela 5-10**.

Tabela 5-10 - Sal removido (% e em kg/m³) para os 9 ciclos de dessalinização de uma solução salina de 10 g/L com 1 V de tensão aplicada. Processo de regeneração com elétrodos imersos durante 1 hora.

Ciclos	Sal removido	
	%	kg/m ³ (kg)
1	48,8	3,9
2	20,0	1,6
3	10,0	0,8
4	13,8	1,1
5	7,5	0,6
6	11,3	0,9

5.5.2. Regeneração dos elétrodos – 24 horas

O processo de adsorção dos iões de sal foi realizado em 5 ciclos (elétrodos imersos em 8 mL de solução salina de 10 g/L e alimentados por uma tensão de 1 V durante 600 segundos). Após esse processo, foi verificada a taxa de remoção de sal por cada ciclo de dessalinização através do procedimento de resíduo a seco.

No processo de regeneração, foi colocada a solução salina (10 g/L) de 8 mL no dispositivo CDI, mas, agora, deixando os elétrodos imersos durante 24 horas. Passado esse tempo de regeneração, a solução salina foi retirada com uma seringa e colocada fora.

As percentagens de sal removido bem como a quantidade de sal removido por m^3 encontram-se na **tabela 5-11**.

Tabela 5-11 - Sal removido (% e em kg/m^3) para os 9 ciclos de dessalinização de uma solução salina de 10 g/L com 1 V de tensão aplicada. Processo de regeneração com elétrodos imersos durante 24 horas.

Ciclos	Sal removido	
	%	kg/m^3 (kg)
1	52,5	4,2
2	23,75	1,9
3	21,3	1,7
4	12,5	1
5	12,5	1

Como é possível observar pela análise das **tabelas 5-10 e 5-11**, a utilização de 24 horas no processo de regeneração dos elétrodos melhora significativamente as taxas de remoção, no entanto apresenta o inconveniente de ser despendida uma grande quantidade de tempo. A **figura 5-4** apresenta uma análise gráfica do consumo energético do processo de regeneração dos elétrodos para 1 hora e 24 horas.

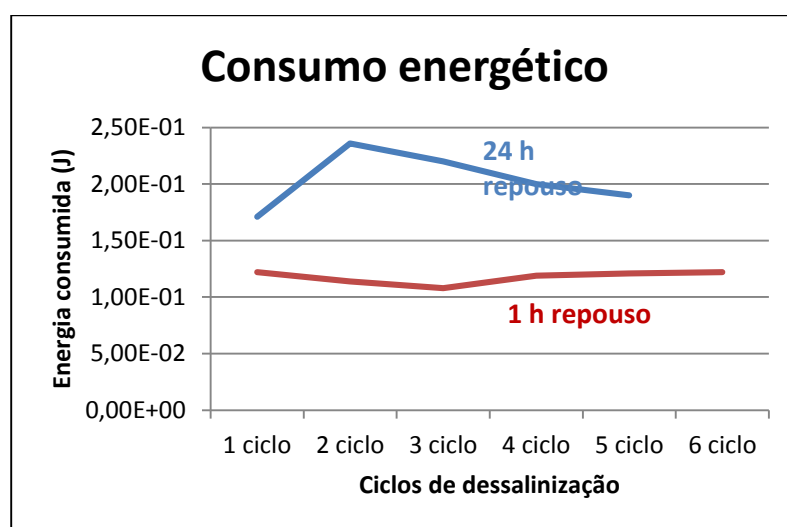


Figura 5-4 - Consumo energético ao longo dos ciclos de dessalinização de uma solução de NaCl (10 g/L) com a aplicação de diferentes tempos na regeneração dos elétrodos

A partir do gráfico da **figura 5-4**, facilmente se percebe que o consumo energético do processo de regeneração do eletrodo durante 24 horas é maior do que quando este processo é feito em 1 hora. Também é de realçar que o processo de 1 hora apresenta maior estabilidade energética.

5.6. Conclusão

Após a realização dos diferentes testes que visam encontrar métodos que melhorem o processo de dessorção dos eletrodos, conclui-se que através de um banho ultrassónico em água desionizada se obtém uma melhor regeneração por parte dos eletrodos, no entanto esta técnica não é viável para aplicação real no contexto do dispositivo a desenvolver. Por conseguinte, a melhor alternativa de regeneração dos eletrodos consiste na aplicação de uma onda sinusoidal com uma frequência de 100Hz e com uma amplitude de 3V.

5.7. Bibliografia

- [1] L. Zou, G. Morris, and D. Qi, “Using activated carbon electrode in electrosorptive deionisation of brackish water,” *Desalination*, vol. 225, no. 1–3, pp. 329–340, May 2008.
- [2] H. Li and L. Zou, “Ion-exchange membrane capacitive deionization: A new strategy for brackish water desalination,” *Desalination*, vol. 275, no. 1–3, pp. 62–66, Jul. 2011.

Capítulo 6

6. Dessalinização por MCDI

Nesta fase de testes introduziram-se membranas de troca iónica na superfície de cada um dos elétrodos a fim de se observar um maior rendimento do processo CDI. As membranas têm como principal função melhorar o desempenho dos elétrodos na capacidade de armazenar os iões de sal [1]–[3]. Por exemplo, Y. Kim *et al.* [4] observou uma melhoria da eficiência do processo de remoção de sal de 50 – 67% para 75 – 85% com o processo MCDI.

O eléctrodo carregado positivamente irá atrair aniões (os iões Cl^- da solução salina), por isso a membrana de troca iónica deve ter a capacidade de armazenar os aniões (membrana de troca aniónica). O mesmo princípio funciona para o eléctrodo carregado negativamente (neste caso armazena Na^+). Este irá atrair catiões (os iões Na^+ da solução salina) e, por isso, irá ter colocado na sua frente uma membrana de troca de catiões (membrana de troca catiónica).

As membranas utilizadas são as “CMI-7000 Cation Exchange Membranes” e “AMI-7001 Anion Exchange Membranes” (**figura 6.1**). O fabricante recomenda colocar as membranas em água com 5% de salinidade (5g de sal por 100 mL) durante 24 horas a uma temperatura de 40°C para a sua ativação, ou seja, para que estas funcionem corretamente [5]. Não há informações de como armazenar as membranas depois da ativação, se não forem utilizadas logo de seguida. Para que as membranas ficassem fixas aos elétrodos durante todo o processo utilizaram-se elásticos (**figura 6.2**).

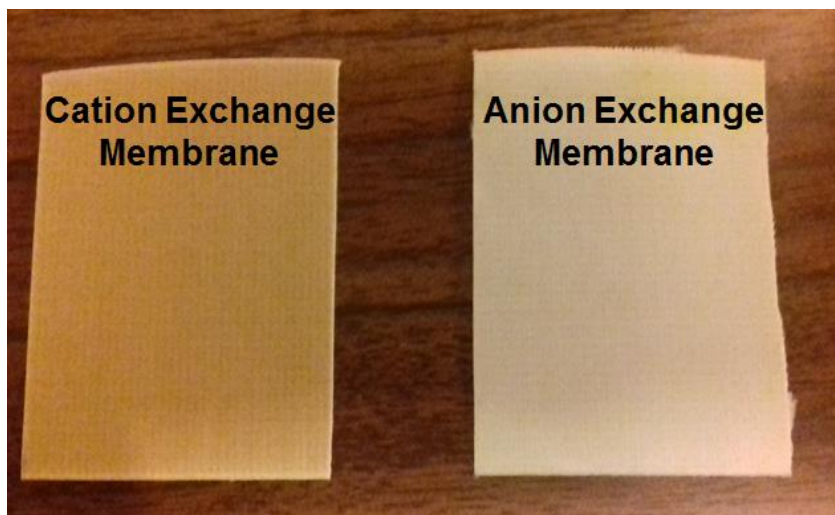


Figura 6-1 - Imagem das membranas utilizadas no processo MCDI.

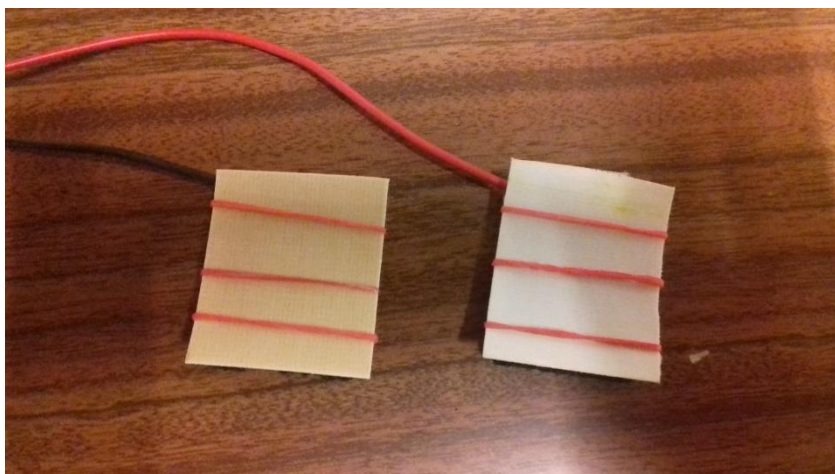


Figura 6-2 - Imagem das membranas fixas aos elétrodos através de elásticos

6.1. Água com salinidade de 10g/l: validação por resíduo a seco

O processo MCDI foi realizado com soluções de NaCl de salinidade 10g/L, de 8 mL de volume.

6.1.1. Testes com regeneração do eléctrodo a tensão zero

Foram realizados 9 ciclos de dessalinização em que os elétrodos com membranas estiveram alimentados por 1 V de tensão contínua durante um período de 10 min. Terminado este tempo, cada uma das soluções resultantes foi retirada do dispositivo (com a ajuda de uma

seringa) para a realização do procedimento de validação por resíduo a seco. O processo de regeneração dos elétrodos com membrana, foi realizado com os elétrodos imersos na solução salina de 8 mL, e alimentados a 0 V durante um período de 10 min. Todo o processo de dessalinização é semelhante ao processo já realizado com os elétrodos sem membrana, com o intuito de verificar se ocorre melhoria significativa na taxa de sal removido.

Do mesmo modo, antes de se proceder ao primeiro ciclo de dessalinização, foi colocada água salgada de 10g/L no dispositivo CDI de forma a remover possíveis iões de sal contidos nos elétrodos. Esse processo teve uma duração de 10 min. Terminado esse processo, a água foi retirada do dispositivo e colocada fora.

Além disso, os elétrodos, no fim de todo o processo de dessalinização, foram colocados num recipiente com água desionizada, de forma a realizar a sua regeneração para o dia seguinte.

As percentagens de sal removido bem como a quantidade de sal removido por m³ encontram-se na **tabela 6.1**.

Tabela 6-1 - Sal removido (% e em Kg/m³) para os 9 ciclos de dessalinização de uma solução salina de 10 g/L com 1 V de tensão aplicada. Elétrodos com membranas de troca iónica.

Ciclos	Sal removido	
	%	Kg/m ³ (kg)
1	47,5	3,8
2	18,8	1,5
3	7,5	0,6
4	3,8	0,3
5	3,8	0,3
6	7,5	0,6
7	5,0	0,4
8	5,0	0,4
9	3,8	0,3

Os resultados aqui apresentados de dessalinização não apresentam melhorias em relação ao processo CDI realizado a 1 V com os elétrodos sem membrana (ver tabela 4.4).

6.1.2. Testes com regeneração do eletrodo a tensão invertida

Nesta fase pretende-se aplicar durante a fase de dessorção dos iões de sal (regeneração dos elétrodos) uma tensão inversa daquela que foi utilizada no processo de adsorção de iões de sal. As membranas utilizadas, teoricamente permitem uma melhoria no processo de regeneração dos elétrodos uma vez que aumentam a eficiência na adsorção de iões de sal.

Sendo assim, foram realizados 9 ciclos de dessalinização para 4 tensões elétricas, 0,8 V, 1 V, 1,2 V e 1,4 V, seguindo o mesmo procedimento já efetuado para 1 V para os elétrodos com membranas (**secção 6.1.1**). Deste modo, no processo de adsorção dos iões, os elétrodos com as membranas estiveram imersos numa solução de 8 mL e alimentados com 0,8 V, 1 V, 1,2 V e 1,4 V durante 10 minutos. Terminado o tempo de adsorção, as soluções resultantes de cada ciclo foram retiradas do dispositivo (com uma seringa) para a realização do procedimento de validação por resíduo a seco. No período de regeneração dos elétrodos, estes estiveram alimentados pela tensão reversa àquela que foi utilizada durante o processo de adsorção, durante 10 minutos.

Da mesma forma, inicialmente foi colocada água salgada no dispositivo CDI de forma a remover possíveis iões de sal contidos nos elétrodos. Esse ciclo teve uma duração de 600 segundos. Terminado esse ciclo a água foi retirada do dispositivo e colocada fora.

Os elétrodos utilizados, no fim de todo o processo de dessalinização, eram colocados num recipiente com água desionizada, de forma a realizar a sua regeneração para o dia seguinte.

As percentagens de sal removido bem como a quantidade de sal removido por m³ encontram-se na **tabela 6.2**.

Tabela 6-2 - Sal removido (% e em Kg/m³) para os 9 ciclos de dessalinização de uma solução salina de 10 g/L com 0,8 V, 1 V, 1,2 V e 1,4 V de tensão aplicada. Eléttodos com membranas de troca iónica.

Ciclos	Sal removido							
	0,8 V		1 V		1,2 V		1,4 V	
	%	Kg/m ³ (kg)	%	Kg/m ³ (kg)	%	Kg/m ³ (kg)	%	Kg/m ³ (kg)
1	35,0	2,8	32,5	2,6	20	1,6	22,5	1,8
2	12,5	1	12,5	1	18,8	1,5	12,5	1
3	2,5	0,2	7,5	0,6	5	0,4	12,5	1
4	7,5	0,6	7,5	0,6	7,5	0,6	12,5	1
5	8,8	0,7	11,3	0,9	12,5	1	10	0,8
6	7,5	0,6	12,5	1	15	1,2	12,5	1
7	12,5	1	10	0,8	2,5	0,2	11,3	0,9
8	6,3	0,5	10	0,8	13,8	1,1	15	1,2
9	12,5	1	12,5	1	12,5	1	16,3	1,3

Em comparação com os resultados obtidos do processo CDI com eléctrodos sem membranas (tabela 4.4 no capítulo 4), o processo CDI parece tornar-se mais eficiente quando se coloca as membranas, sugerindo uma certa padronização ao longo dos ciclos. No entanto, a percentagem de sal removido no 1º ciclo é inferior quando comparada com o 1º ciclo do processo CDI com eléctrodos sem membrana (entre os 40 – 50%).

6.1.3. Testes com regeneração do eletrodo com banho ultrassónico

Com esta experiência pretende-se verificar se existe melhorias significativas na percentagem de sal removido com a utilização do banho ultrassónico durante a fase de regeneração dos eletrodos com membranas. Todo o procedimento de adsorção de iões de sal foi semelhante à descrita em 6.1.1 (10 min a 1 V de tensão aplicada nos eletrodos). No processo de regeneração dos eletrodos, os eletrodos e as membranas estiveram colocados num recipiente com água desionizada dentro da câmara ultrassónica existente no laboratório. Esta operação teve uma duração de 10 minutos e decorreu no nível máximo de vibração. Foram realizados igualmente 9 ciclos de dessalinização. As percentagens de sal removido resultantes do procedimento por resíduo a seco, bem como a quantidade de sal removido por m^3 encontram-se na **tabela 6.3**.

Tabela 6-3 - Sal removido (% e em Kg/m^3) para os 9 ciclos de dessalinização de uma solução salina de 10 g/L com 1 V de tensão aplicada. Eletrodos com membranas de troca iónica imersos num banho ultrassónico.

Ciclos	Sal removido	
	%	Kg/m^3 (kg)
1	12,5	1
2	8,8	0,7
3	12,5	1
4	12,5	1
5	17,5	1,4
6	16,3	1,3
7	17,5	1,4
8	10,0	0,8
9	12,5	1

As taxas de remoção de sal apresentam uma grande estabilidade ao longo do tempo, no entanto, as taxas de remoção iniciais são inferiores às taxas do mesmo processo apenas com o elétrodo (ver tabela 5.2 do capítulo 5, onde os dois rendimentos iniciais rondam os 50 e 20%).

6.2. Consumos energéticos

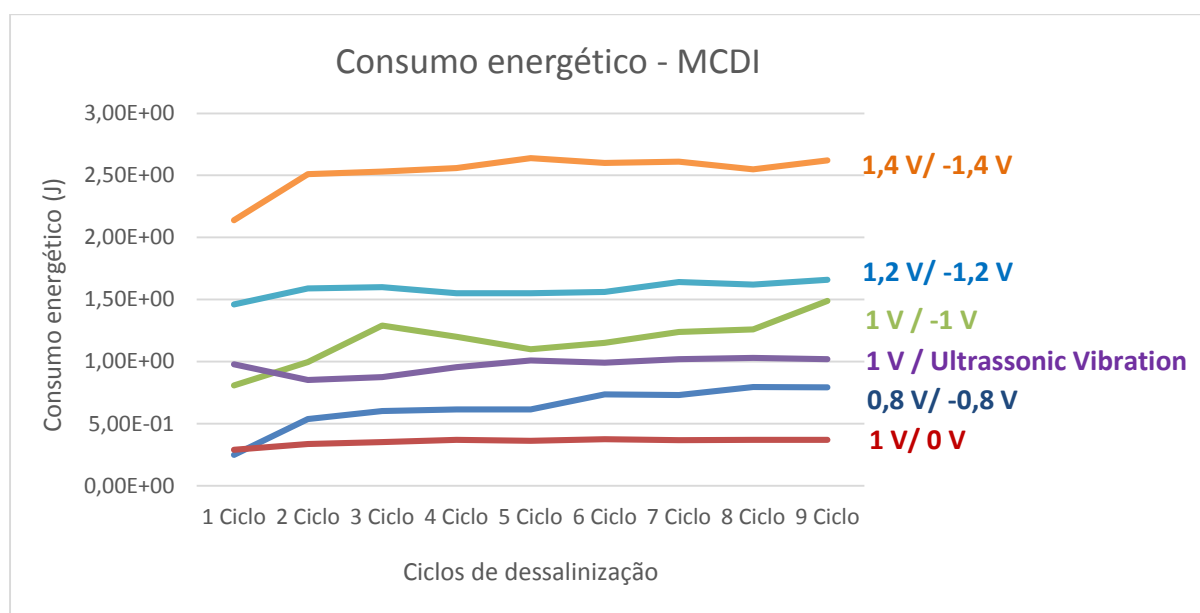


Figura 6- 3 – Consumo energético do processo MCDI

Através da análise gráfica da **figura 6.3** percebe-se facilmente que o processo MCDI com uma tensão de 1,4 V tem um consumo energético bastante superior às restantes experiências. Também é curioso verificar que o processo de regeneração dos elétrodos a 0 V envolve um consumo energético inferior quando comparado com o processo de regeneração a -1 V.

6.3. Conclusão

Após a aplicação da técnica MCDI, conclui-se que os resultados obtidos não são tão satisfatórios como os resultados obtidos pela tecnologia CDI. Desta forma a técnica MCDI revelou-se pouco eficaz, sugerindo-se assim que futuramente sejam aplicados outros processos de limpeza nas membranas aplicadas, melhoria no contacto entre o elétrodo e a membrana, e

também pela experimentação de novos de tipos de membranas especialmente com uma maior espessura.

6.4. Bibliografia

- [1] B. Jia and W. Zhang, "Preparation and Application of Electrodes in Capacitive Deionization (CDI): a State-of-Art Review," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, p. 64, Dec. 2016.
- [2] M. S. Gaikwad and C. Balomajumder, "Current Progress of Capacitive Deionization for Removal of Pollutant Ions," *Electrochem. Energy Technol.*, vol. 2, no. 1, Jan. 2016.
- [3] J. S. Kim and J. W. Rhim, "Comparison of CDI and MCDI applied with sulfonated and aminated polysulfone polymers," *Membr. Water Treat.*, vol. 7, no. 1, pp. 39–53, Jan. 2016.
- [4] Y.-J. Kim and J.-H. Choi, "Improvement of desalination efficiency in capacitive deionization using a carbon electrode coated with an ion-exchange polymer," *Water Res.*, vol. 44, no. 3, pp. 990–996, Feb. 2010.
- [5] "Ion Exchange Membranes". Available: <https://www.membranesinternational.com/index.htm> [Accessed: 24 -Out-2016].

Capítulo 7

7. Dispositivo de dessalinização

7.1. Configuração do sistema - Análise

Nesta fase pretende-se desenvolver um sistema autónomo que permita realizar os vários ciclos CDI sem intervenção humana, com os parâmetros que desejamos (tensão aplicada nos eléctrodos, tempo de dessalinização) e que nos permita uma monitorização dos resultados obtidos.

O sistema autónomo deve ser capaz de realizar o esquema representado na **figura 7-1**.

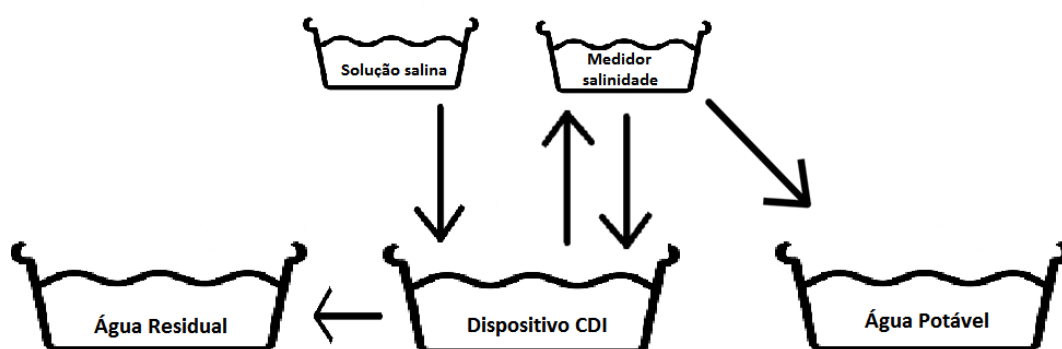


Figura 7-1 - Sistema a ser implementado no modo autónomo.

O sistema construído será constituído por 5 reservatórios:

(1) Solução salina: Aqui estará localizada a solução salina que pretendemos remover os iões de sal.

(2) Dispositivo CDI: Este reservatório será constituído pelo dispositivo CDI, que será responsável pelo processo de dessalinização da solução salina.

(3) Medidor de salinidade: Aqui será realizado o teste do nível de salinidade da água que se pretende tratar em cada ciclo realizado.

(4) Água Potável: Neste reservatório ficará toda a água que estará dentro dos níveis de salinidade pretendidos (considerada água doce).

(5) Água Residual: Este reservatório estará disponível para a receção da água que é utilizada no processo de dessorção (limpeza dos eletrodos).

7.2. Configuração do sistema - Implementação c#

O sistema tem que permitir ao utilizador realizar o processo CDI de forma automática ou, caso seja necessário, de forma manual.

Em qualquer um dos modos utilizados tem que ser possível determinar parâmetros como a tensão elétrica aplicada nos eletrodos, tempo de dessalinização e nível de salinidade da água utilizada. O sistema tem também que permitir a monitorização do consumo energético e do nível de salinidade. Para a realização deste controlo e monitorização foi criada uma aplicação em C#.

Como é possível visualizar na **figura 7-2**, a aplicação permite-nos utilização no modo de utilização manual e automático.

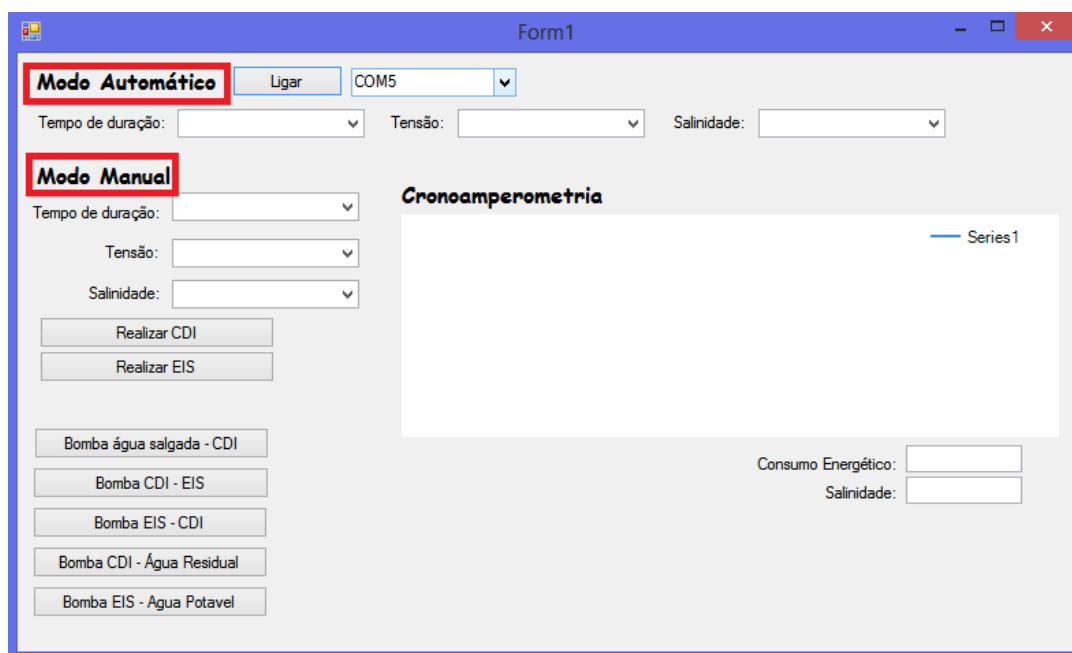


Figura 7-2 – Aplicação C# que permite a realização do processo CDI no modo manual e automático

7.2.1. Modo Manual

Para a realização do processo CDI neste modo é necessário a escolha dos parâmetros que pretendemos, caso contrário é-nos informado pela aplicação que é necessário o preenchimento dos dados. Esta situação pode-se visualizar na **figura 7-3**.

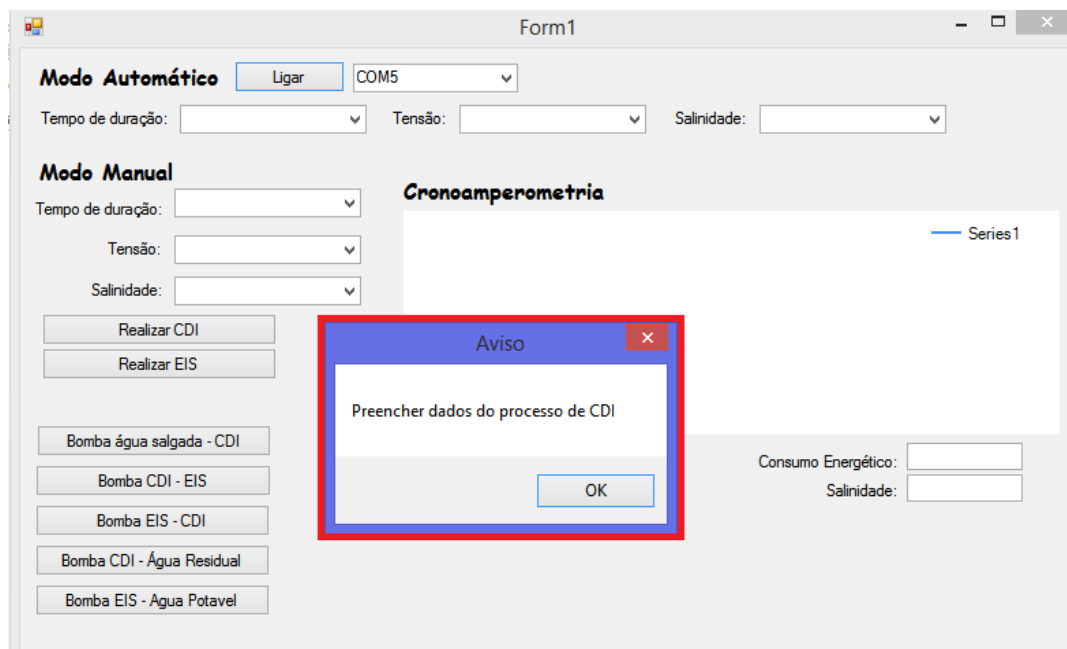


Figura 7-3 – Aviso de alerta para preenchimento dos parâmetros em falta

Desta forma é necessário preencher previamente parâmetros como a tensão utilizada, tempo de duração do processo CDI e salinidade da solução salina.

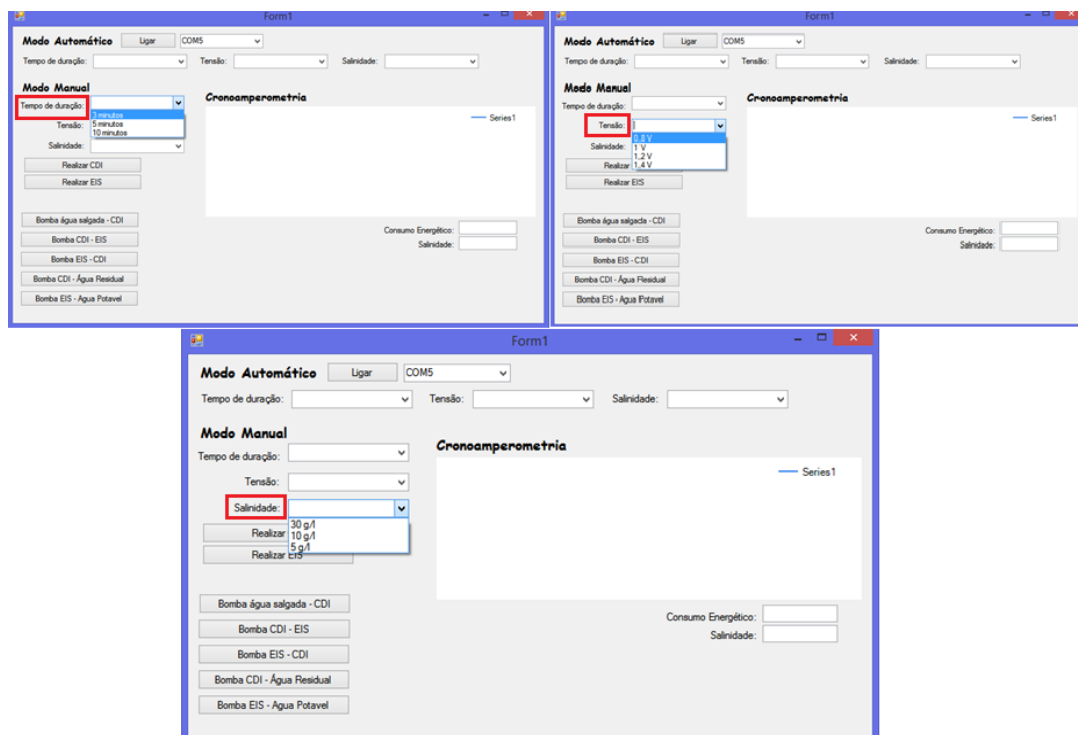


Figura 7-4 – Parâmetros a preencher para a realização do processo CDI no modo manual

Estando estes parâmetros preenchidos torna-se possível a realização do processo CDI, bastando para isso carregar no botão (“Realizar CDI”) criado para o efeito. Os restantes botões criados destinam-se a abertura das bombas de água destinada à circulação da solução salina, como se pode ver na **figura 7-5**.

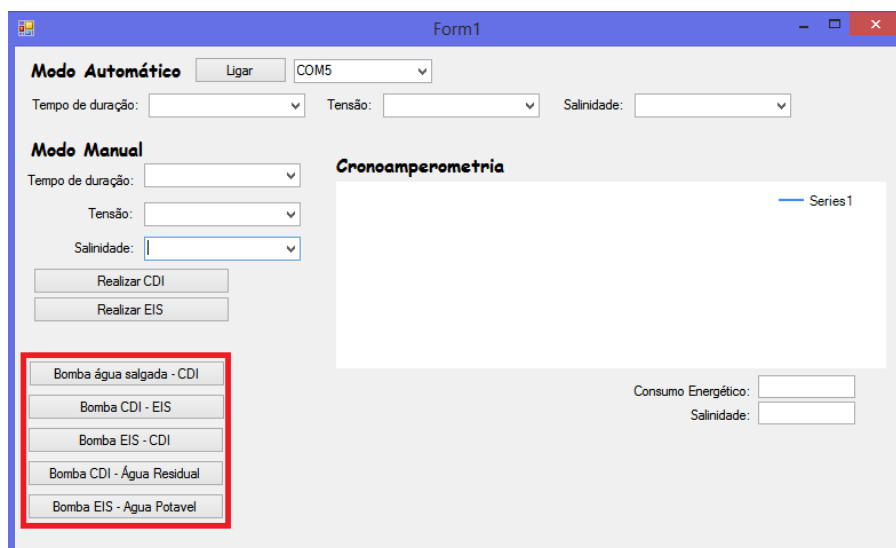


Figura 7-5 – Botões para a abertura das eletrobombas

7.2.2. Modo Automático

Para a realização do processo CDI em modo automático é necessário que esteja conectado um “arduino” devidamente programado para a realização deste modo.

Tal como no modo manual, caso não estejam previamente preenchidos os parâmetros necessários é-nos informado que é necessário o seu preenchimento. O aviso pode ser visualizado na **figura 7-6**.

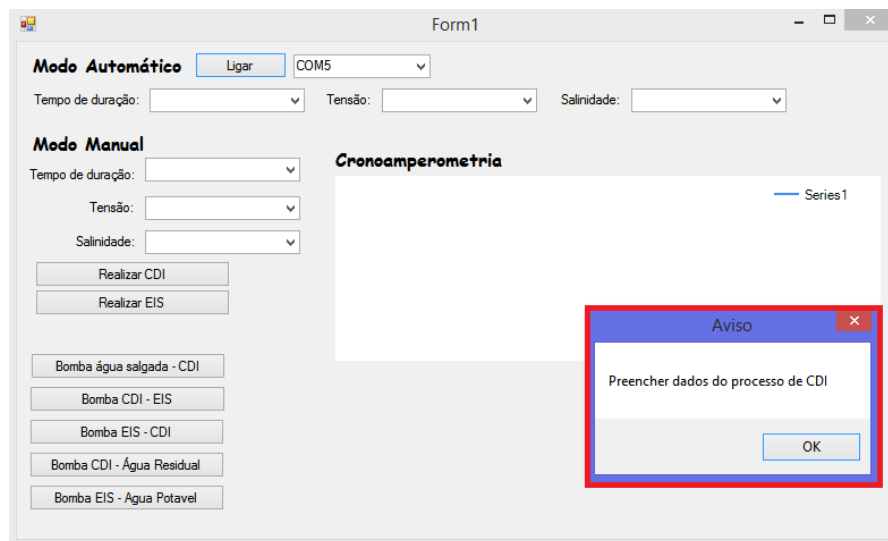


Figura 7-6 – Aviso de alerta para preenchimentos de parâmetros no modo automático

Assim como no modo automático é necessário o preenchimento dos parâmetros necessários (**figura 7-7**).

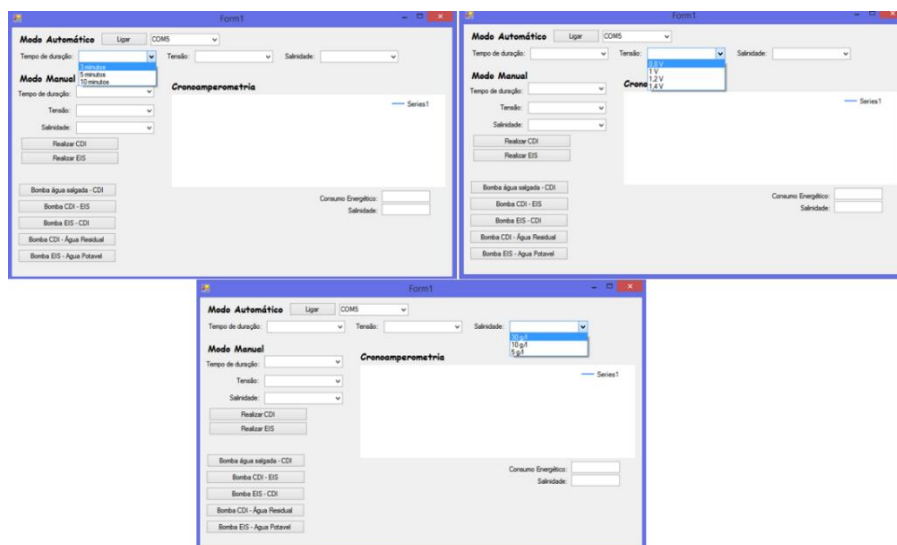


Figura 7-7 – Parâmetros a ser preenchidos no modo automático

Estando os dados todos preenchidos basta carregar no botão “Ligar” para iniciar o processo de CDI em modo automático.

A aplicação permitirá também determinar o consumo energético de cada ciclo de dessalinização, bem como o comportamento da corrente elétrica ao longo do tempo (cronoamperometria).

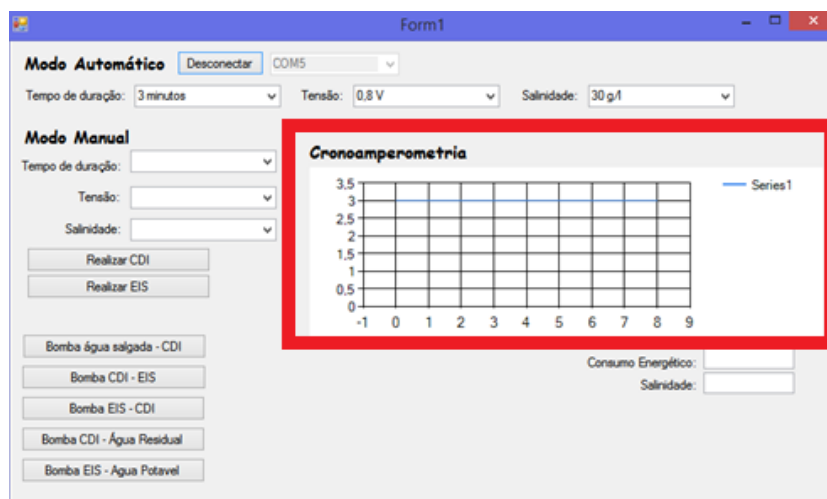


Figura 7-8 – Comportamento da corrente elétrica ao longo do tempo em cada ciclo de dessalinização

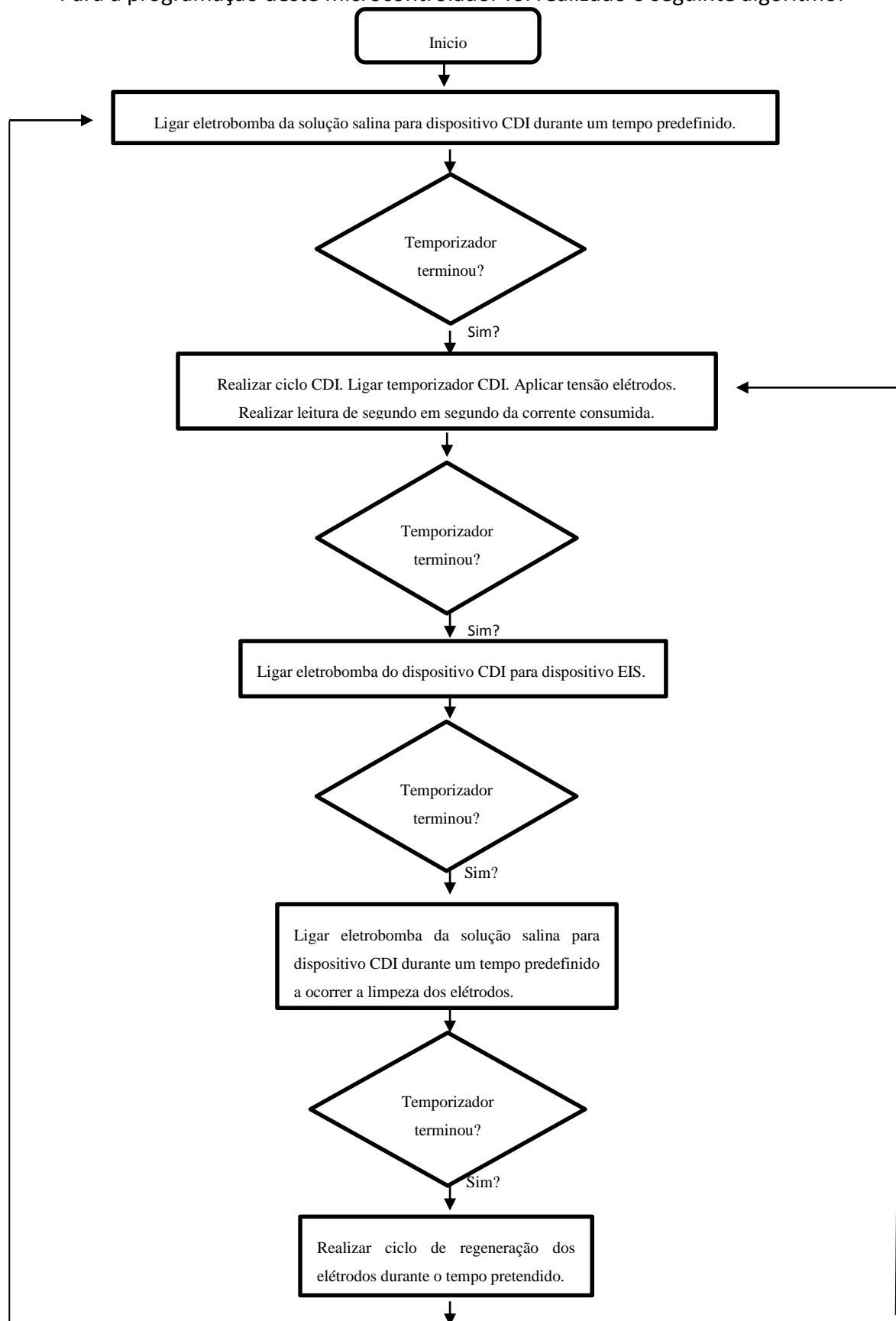
7.3. Configuração do sistema – Implementação Arduino

Para o controlo do modo automático do processo CDI, é utilizado o Arduino Uno (figura 7-9). Esta placa utiliza um microcontrolador ATmega328, tem 14 pinos digitais de entrada/saída (dos quais 6 podem ser usados como saídas PWM), 6 entradas analógicas e um *clock* de 16 MHz.



Figura 7-9 – Arduino Uno utilizado

Para a programação deste microcontrolador foi realizado o seguinte algoritmo:



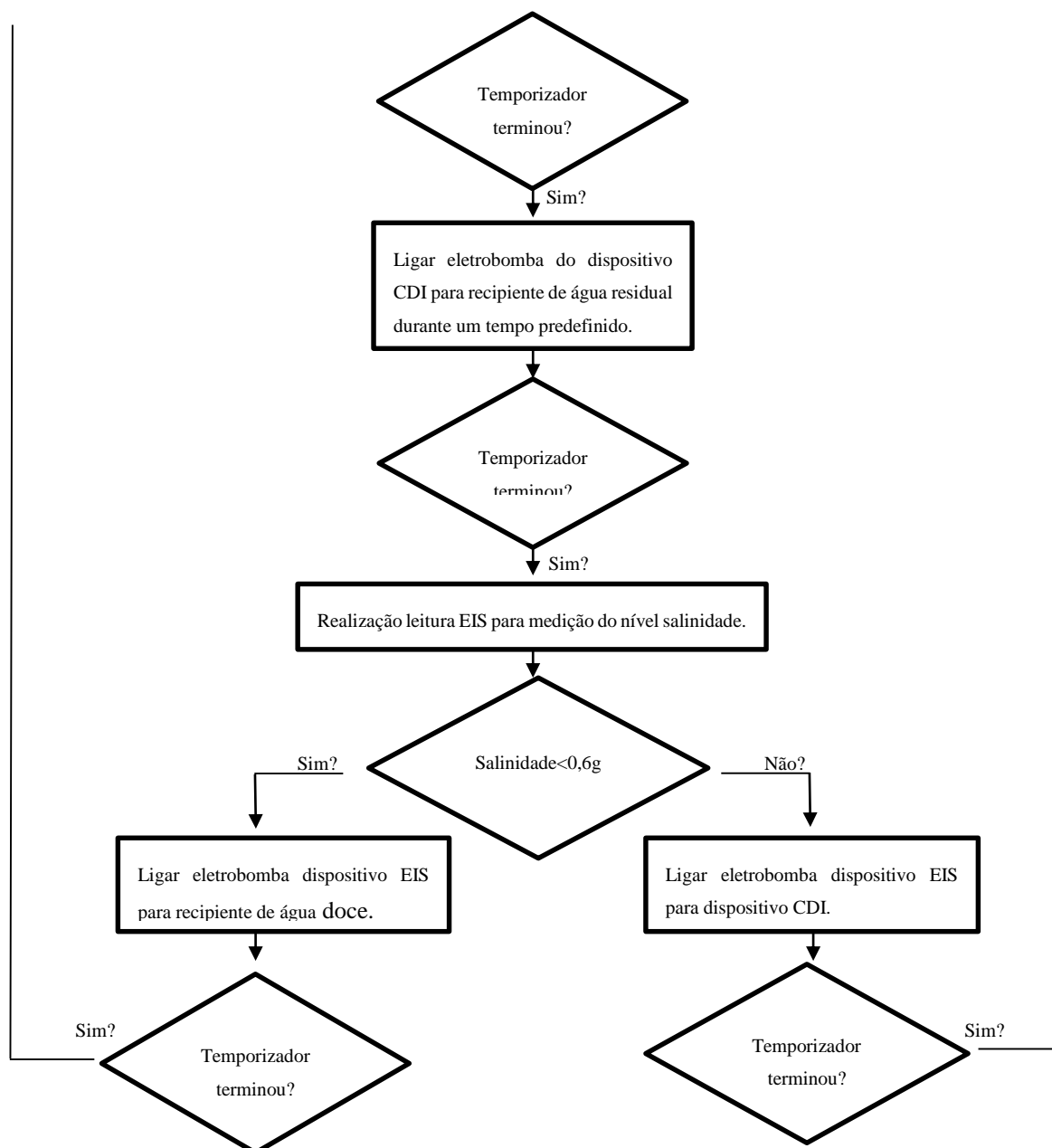


Figura 7-10 - Algoritmo criado para a programação do microcontrolador

7.4. Medidor de salinidade

Devido ao facto de o método da condutividade não funcionar para a determinação da quantidade de sal existente, necessitou-se de criar um método alternativo (**figura 7-11**) que nos permitisse verificar os níveis de salinidade em cada ciclo CDI. Nesse sentido surgiu a seguinte ideia:

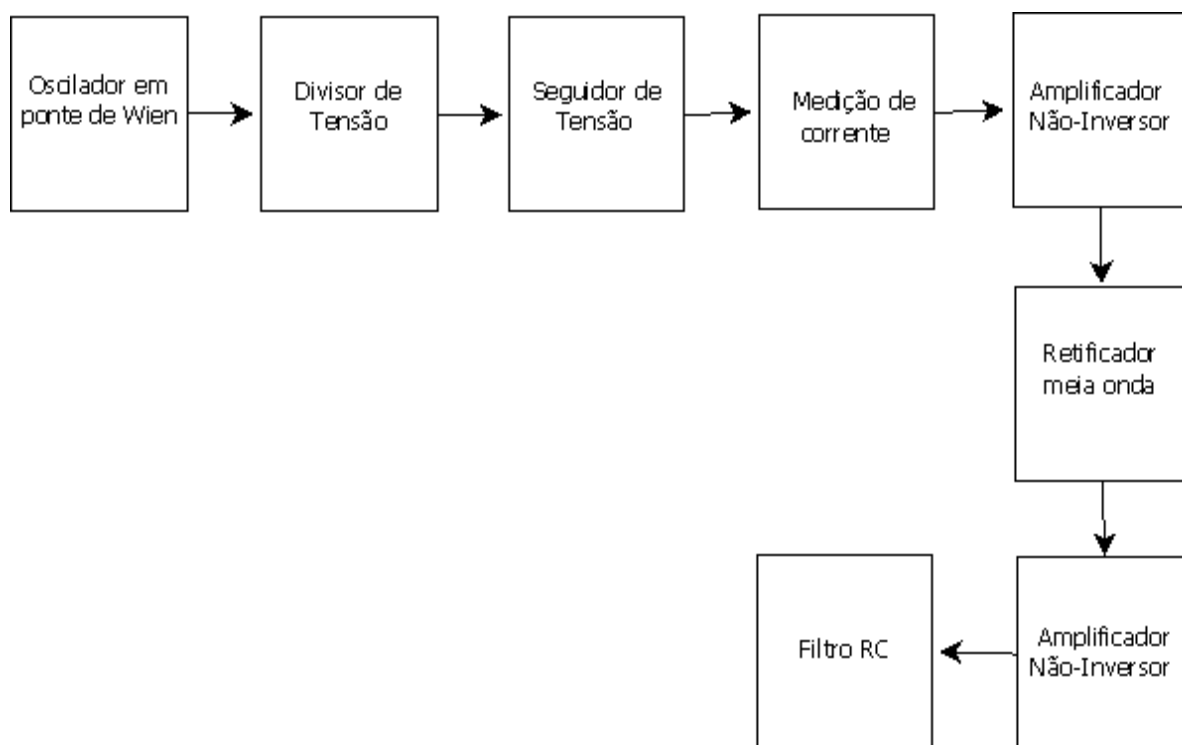


Figura 7-11 – Diagrama de blocos para o medidor de salinidade da água

7.4.1. Oscilador ponte Wien (Wien bridge oscillator)

Os osciladores em ponte de Wien são utilizados em situações em que se necessite de sinusoides puras, onde a distorção seja muito reduzida. Este circuito tem como grande vantagem a sua simplicidade, no entanto só deve ser utilizado em situações de baixa e médias frequências. O circuito da **figura 7-12** implementa um oscilador em ponte Wien. Esta montagem apresenta um AmpOp com realimentação positiva e negativa simultaneamente. A realimentação negativa é realizada pelas resistências R_A e R_3 . A realimentação positiva obtém-se pelas duas malhas RC sendo uma delas em série e outra em paralelo, que implementa um filtro passa banda, com ganho $B=1/3$ na frequência central. Este tipo de configuração amplifica

a tensão da entrada não inversora (V_p) por um fator A (**equação 7.1**), em que a tensão de saída é V_o . No entanto a tensão de entrada não inversora é também influenciada pela saída V_o (**equação 7.2**). A frequência de oscilação do circuito é determinada pela **equação 7.3**.

$$A = \frac{V_o}{V_p} = 1 + \frac{R_A}{R_3} \quad (7.1)$$

$$B = \frac{V_p}{V_o} = \frac{1}{3 + j\left(\frac{f}{f_o} - \frac{f_o}{f}\right)} \quad (7.2)$$

$$f_o = \frac{1}{2\pi RC} \quad (7.3)$$

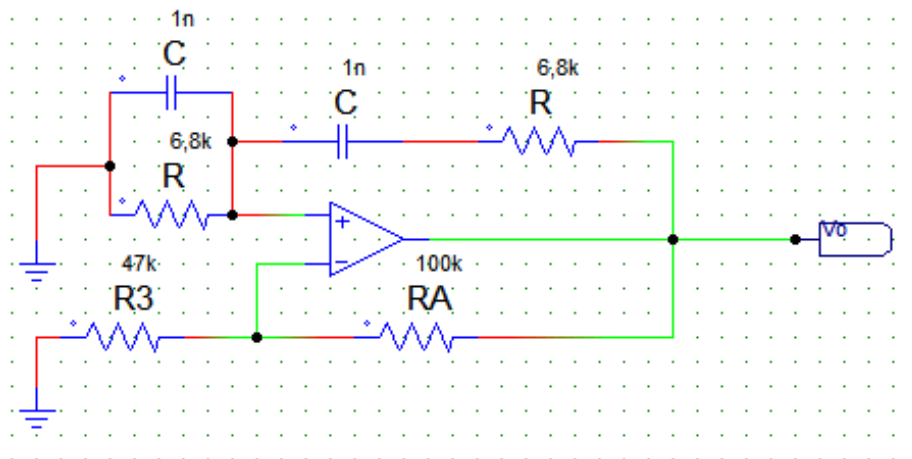


Figura 7-12 - Circuito oscilador ponte de Wien

As oscilações na saída do amplificador só surgem se se verificarem as seguintes condições:

- um desfasamento de 0° do sinal proveniente da malha de feedback positivo,
- um ganho em malha fechada (produto do ganho A pelo ganho B) unitário.

O ganho em malha fechada pode assim tomar três valores distintos: maior, menor ou igual a um. Se o ganho for superior a um, cria-se uma situação de instabilidade, na qual resulta uma oscilação cuja amplitude cresce exponencialmente. Se o ganho é inferior a um, surge uma situação de estabilidade, na saída do circuito existirá uma oscilação cuja amplitude diminuirá exponencialmente até zero.

Se o ganho for unitário então resulta uma situação no limiar entre a instabilidade e a estabilidade, em que a amplitude das oscilações não cresce nem diminui exponencialmente, mantendo-se constante. No entanto as oscilações com um ganho em malha fechada unitário mantêm-se com uma amplitude constante se, e só se, previamente existirem. Por estas razões é essencial gerar essas oscilações denominando-se arranque dos osciladores. Assim aproveitando-se a situação de instabilidade (ganho maior que um) provoca-se o arranque das oscilações fazendo com que o ganho inicialmente seja superior a um, posteriormente numa segunda fase controla-se esse crescimento exponencial da amplitude das oscilações. Assim que as oscilações atingirem a amplitude desejada é necessário limitar esse crescimento, este objetivo é facilmente atingível desde que se consiga um ganho em malha fechada ligeiramente inferior à unidade. No circuito da **figura 7-13** utiliza-se um pequeno artifício de forma a solucionar este tipo de problema. Com amplitudes de saída reduzida, os díodos não conduzem e o ganho total em malha fechada é definido por R_2 , devendo ser superior a 1 ($A > 3$). Para amplitudes superiores, a condução dos díodos introduz R_1 em paralelo com R_2 , reduzindo o ganho para a unidade ($A = 3$).

$$1 + \frac{R_2}{R_3} < A < 1 + \frac{R_1 // R_2}{R_3} \quad (7.4)$$

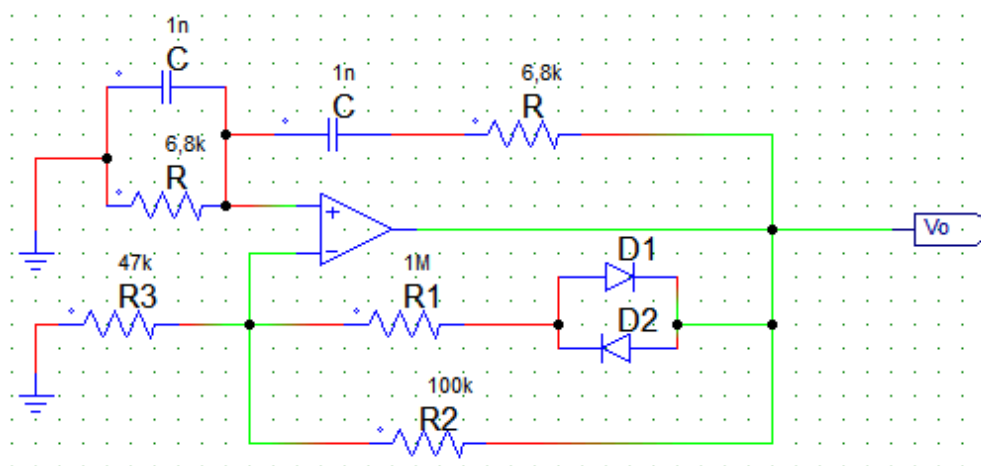


Figura 7-13 - Circuito oscilador de Wien com díodos

Como resultado do nosso circuito surge uma oscilação em torno dos 23 kHz e com uma amplitude de cerca de 400 mV. Este resultado pode ser visto na **figura 7-14**.

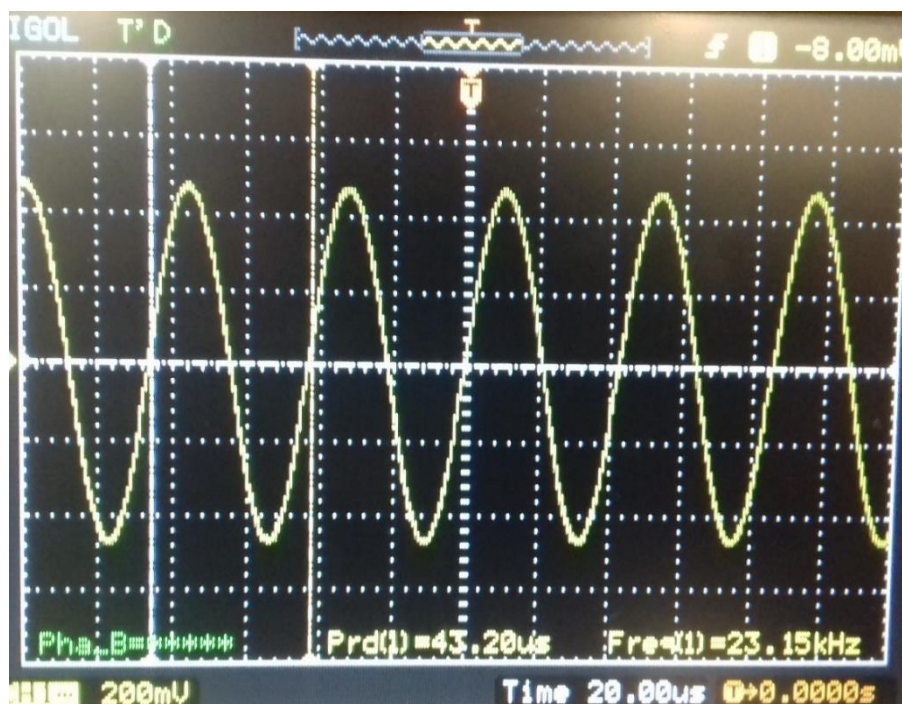


Figura 7-14 - Resposta do circuito oscilador em ponte de Wien

7.4.2. Divisor de Tensão

Esta componente surge da necessidade de redução para 100 mV da amplitude da oscilação gerada pelo oscilador ponte de Wien.

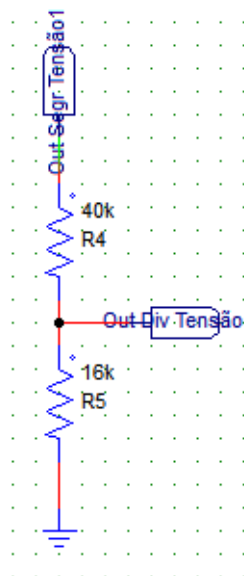


Figura 7-15 - Divisor de tensão aplicado na saída do oscilador em ponte de Wien

Como pretendido conseguimos a redução da tensão de 400 mV para 100 mV como é possível verificar na **figura 7-16**.

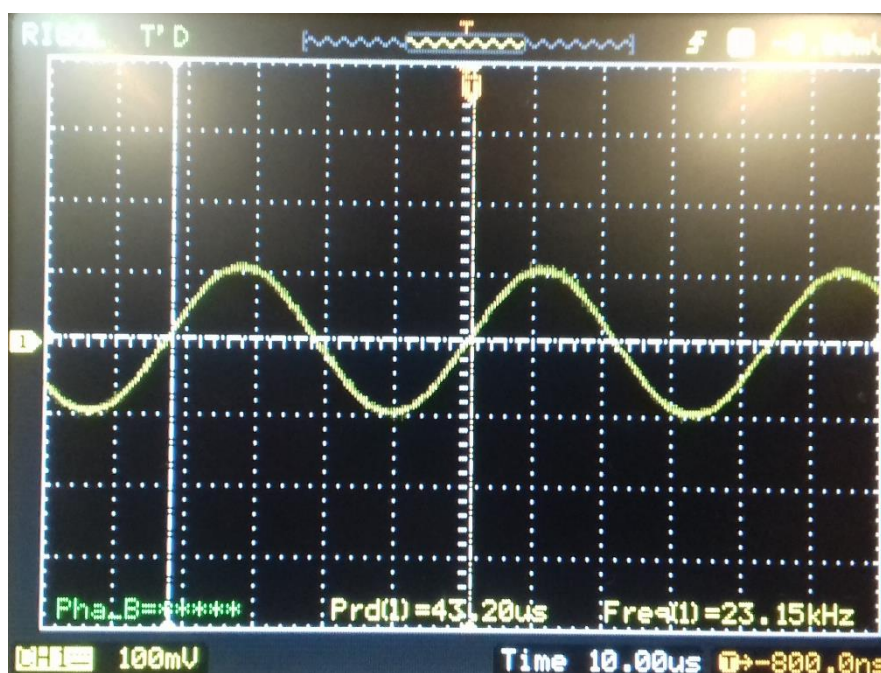


Figura 7-16 – Redução da amplitude da oscilação gerada pelo circuito oscilador ponte de Wien

7.4.3. Seguidor Tensão (Buffer)

Para a tensão gerada possa alimentar o circuito de medição, é utilizado um amplificador de ganho unitário (buffer). A configuração *buffer* (também denominada de seguidor de tensão) é caracterizada por ter ganho de tensão igual a 1, altíssima impedância de entrada e baixíssima impedância de saída (**figura 7-17**). A principal aplicação de um circuito *buffer* é isolar um circuito que tem alta resistência de saída de uma carga de baixo valor. Esta configuração é também usada em aplicações em que se deseja fornecer na saída a mesma tensão da entrada, mas com maior capacidade de fornecimento de corrente.

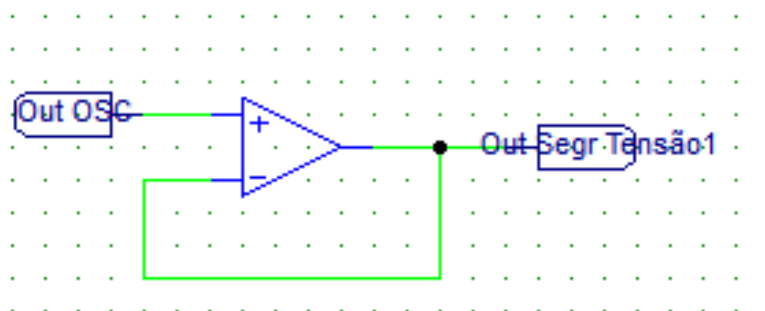


Figura 7-17 - Montagem do seguidor de tensão utilizado

Através deste circuito pretendemos o isolamento pretendido e o fornecimento da tensão de entrada na saída. O resultado é demonstrado na **figura 7-18**, em que uma carga de 2 Ohm foi adicionada à saída.

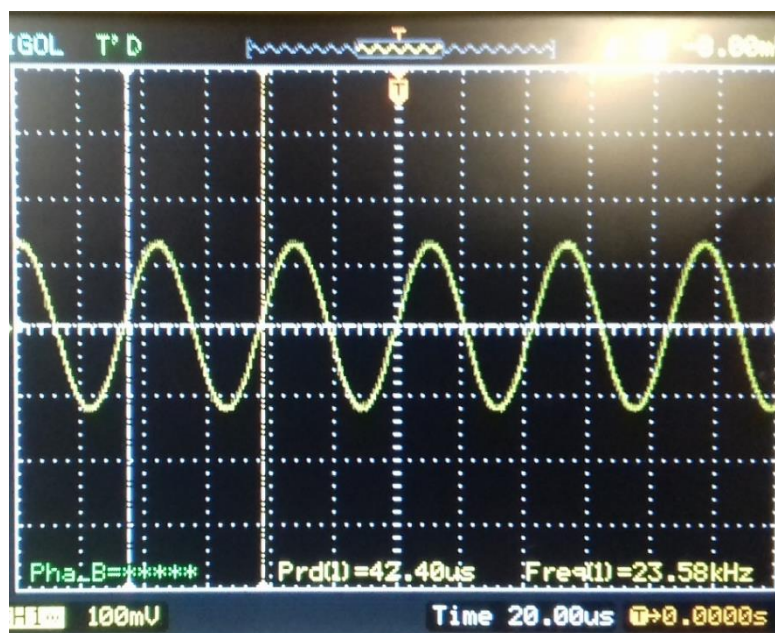


Figura 7-18 - Resposta do circuito seguidor de tensão utilizado

7.4.4. Medição de corrente

A medição da corrente (para o cálculo da condutividade e respetiva salinidade) é conseguida pela introdução de uma resistência de baixo valor ($1\ \Omega$) em série com os elétrodos do medidor de salinidade. Os elétrodos no circuito da **figura 7-19** são representados por um condensador. A baixa tensão obtida será amplificada posteriormente com um amplificador Não-Inversor.

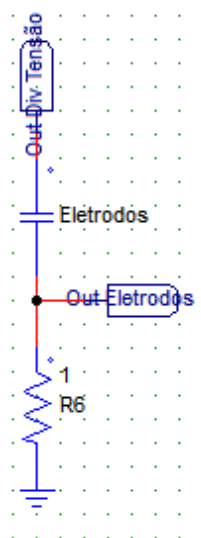


Figura 7-19 - Circuito da componente EIS

7.4.5. Amplificador Não-Inversor

A **figura 7 – 20** mostra o circuito de um amplificador não-inversor.

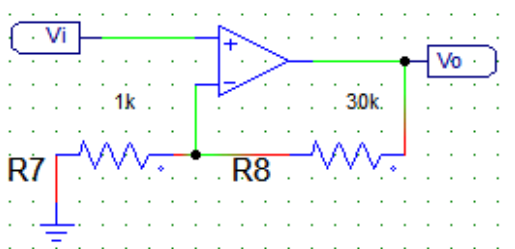


Figura 7-20 – Montagem Não-Inversora

Neste tipo de montagem o sinal de entrada é multiplicado por um ganho. A entrada do amplificador operacional V_- acompanha a tensão de entrada V_i , pelo que facilmente se deduz

que a tensão de saída é igual à tensão de entrada multiplicada pela razão $(R_7+R_8)/R_7$. Assim, desde que a tensão de saída não atinja as tensões de alimentação, V_o é-nos dado pela seguinte equação:

$$V_o = V_i \left(1 + \frac{R_8}{R_7} \right) \quad (7.5)$$

Este elemento surge da necessidade da amplificação do sinal na saída dos elétrodos, visto que a sua amplitude é muito baixa.

Como pretendido obtemos uma amplificação do sinal. O resultado pode ser visualizado na **figura 7-21**.

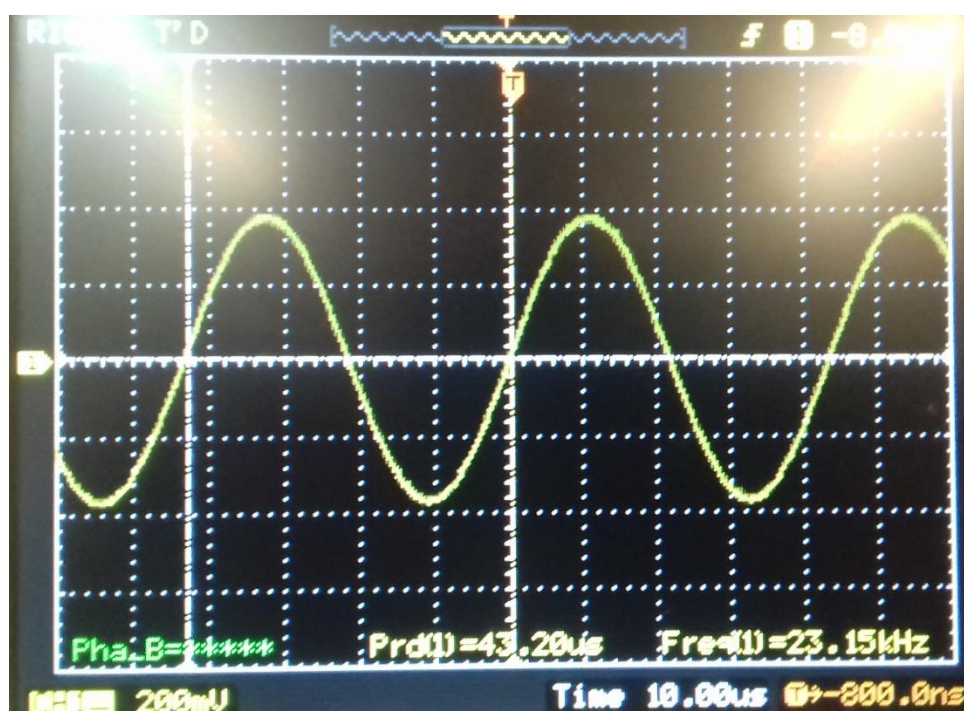


Figura 7-21 - Amplificação do sinal pela montagem Não-Inversora

7.4.6. Retificador meia onda de Precisão Inversor com Ganho

Devido à necessidade de retificação do sinal, aplica-se um retificador de meia onda com ganho. O circuito utilizado encontra-se na **figura 7-22**. Este circuito destina-se a transformar o valor de amplitude de tensão do sinal (resultante da medida de corrente) num valor de tensão DC que possa ser convertido pelo ADC do microcontrolador.

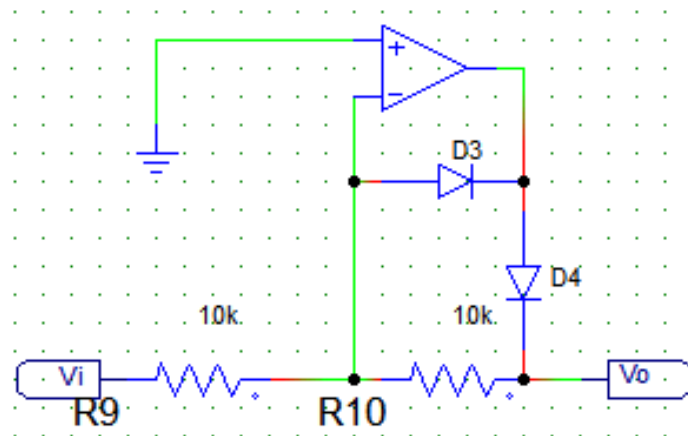


Figura 7-22 - Circuito retificador meia onda de precisão com ganho

O funcionamento do circuito tem duas fases distintas que são:

- Quando $V_i > 0$ (figura 7-23)

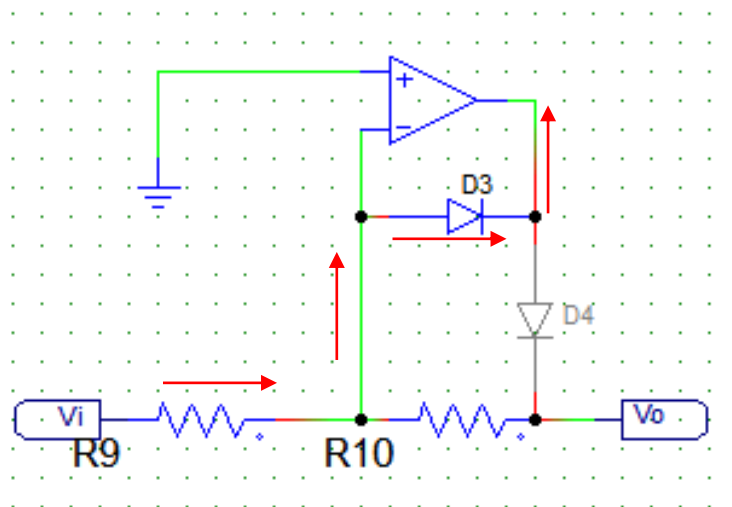


Figura 7-23 – Funcionamento do circuito retificador de precisão quando $V_i > 0$

- $V_n = V_p = 0$ logo o díodo D_3 está a conduzir;
- Díodo D_4 não conduz;
- Corrente em D_4 e $R_{10} = 0A$;
- $V_o = V_n = 0V$

- Quando $V_i < 0$ (figura 7-24)

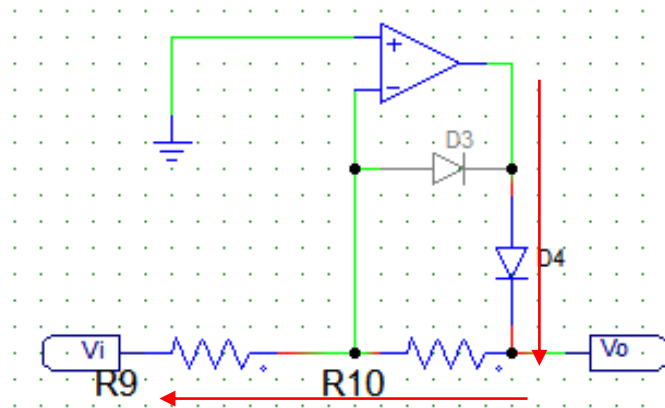


Figura 7-24 - Funcionamento do circuito retificador de precisão quando $V_i < 0$

- $V_n = V_p = 0$ logo o diodo D_4 está a conduzir;
- Diodo D_3 não conduz;

$$V_o = -V_i \frac{R_{10}}{R_9} \quad (7.6)$$

Tal como pretendido, obtém-se a retificação de meia onda. No entanto existem pequenas imperfeições na resposta devido à frequência utilizada ser elevada, e os tempos de comutação dos diodos não permitirem. Mas como é possível verificar na **figura 7-25** a componente contínua média das imperfeições é nula, dado existirem de forma idêntica em ambos os ciclos.



Figura 7-25 – Resposta do circuito retificador meia onda com ganho

7.4.7. Amplificador Não-Inversor

Esta montagem é necessária visto que o sinal retificado possui uma amplitude bastante baixa o que não aproveitaria toda a gama de entrada do ADC. O circuito pode ser visto na **figura 7-26**. O ganho é dado por:

$$V_o = V_i \left(1 + \frac{R_{12}}{R_{11}} \right) \quad (7.7)$$

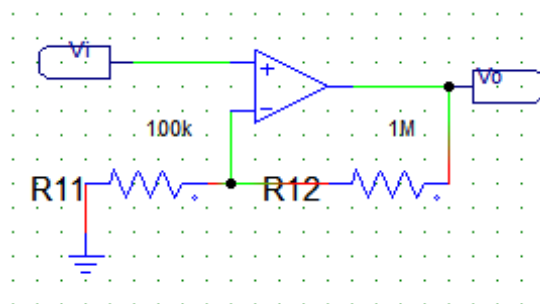


Figura 7-26 - Circuito montagem Não-Inversora

Tal como pretendido conseguiu-se a amplificação do sinal retificado pelo circuito retificador de meia onda. A resposta do sinal pode ser visualizada na **figura 7-27**.



Figura 7-27 - Sinal amplificado pela montagem não-inversora

7.4.8. Filtro RC

Como o pretendido é a retificação do sinal na saída do retificador de meia onda, é necessária uma malha RC de forma eliminar a componente AC do sinal.

A frequência de corte é de aproximadamente 20 Hz. Os componentes foram dimensionados em função da equação 7.8.

$$f_o = \frac{1}{RC} \quad (7.8)$$

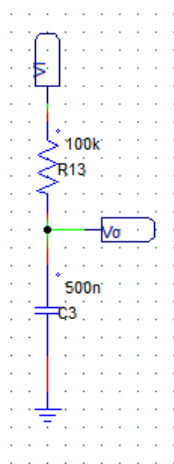


Figura 7-28 - Malha RC

Tal como pretendido obteve-se a retificação do sinal, como é possível verificar na **figura 7.29**.

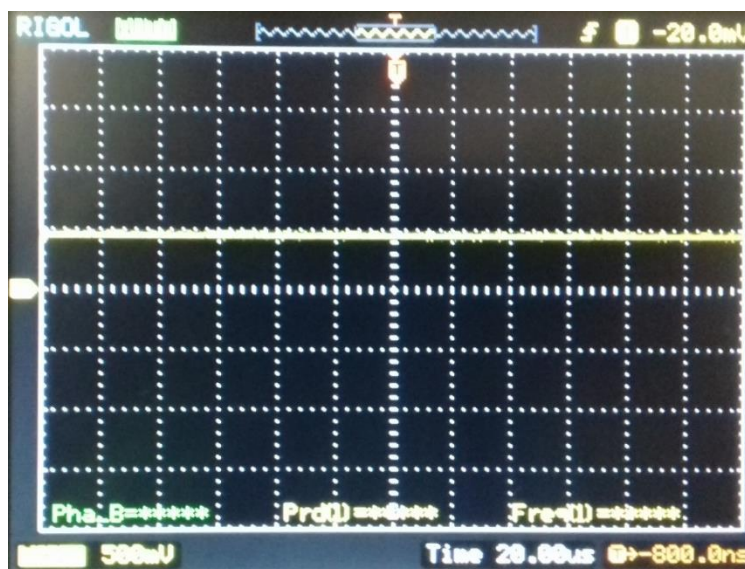


Figura 7-29 - Retificação do sinal na malha RC

7.5. Placa circuito impresso

Concluída a fase de testes do circuito para medição dos níveis de salinidade procedeu-se ao desenvolvimento de uma placa de circuito impresso. Para o seu desenvolvimento utilizou-se o software PADS Logic e PADS Layout.

7.5.1. Pads Logic

O PADS Logic é o software utilizado para o desenvolvimento da parte esquemática do circuito. O esquemático desenvolvido é demonstrado na figura 7-30.

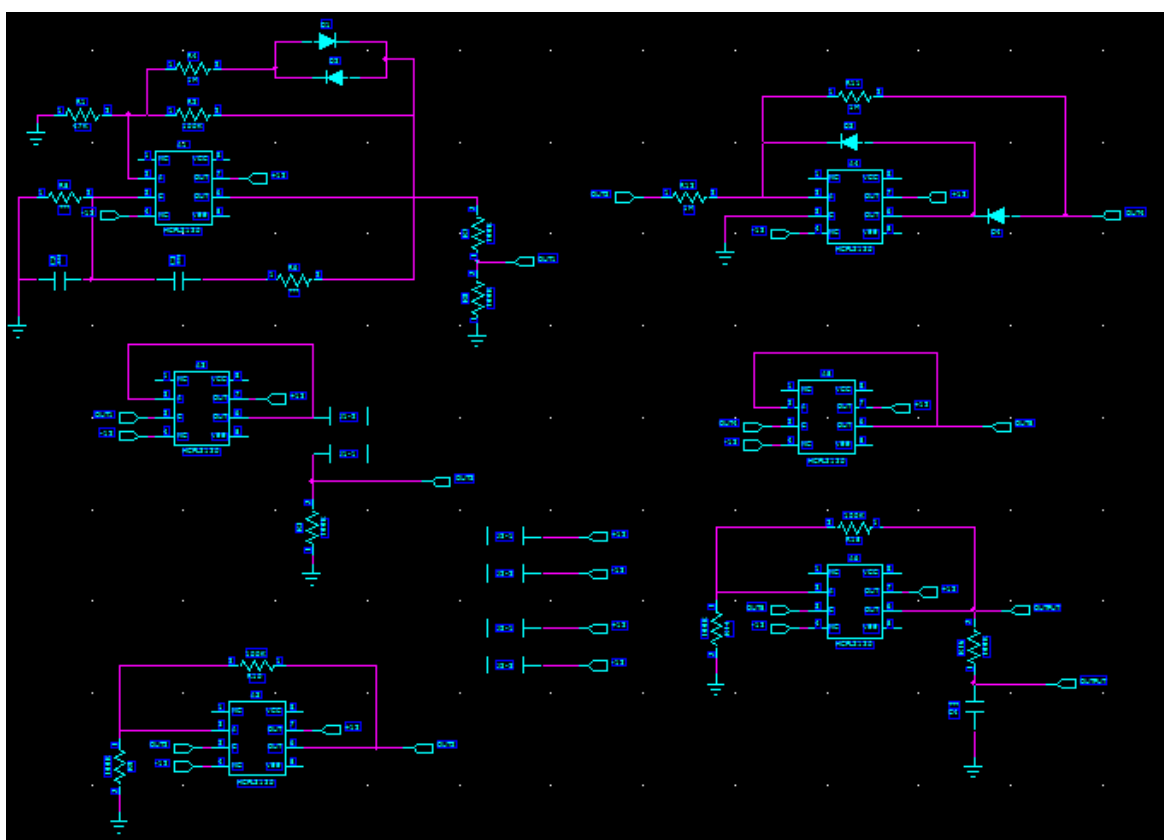


Figura 7-30 - Esquemático do circuito medidor de salinidade

7.5.2. Pads Layout

O *PADS Layout* é a parte do programa que nos permite fazer o desenho do PCB. É aqui que definimos o tamanho da placa, a colocação dos componentes, a largura de cada pista ou se vai ter um plano (de massa ou não), enfim tudo o que está relacionado com o aspeto físico do PCB. A placa desenvolvida encontra-se representada na **figura 7-31**.

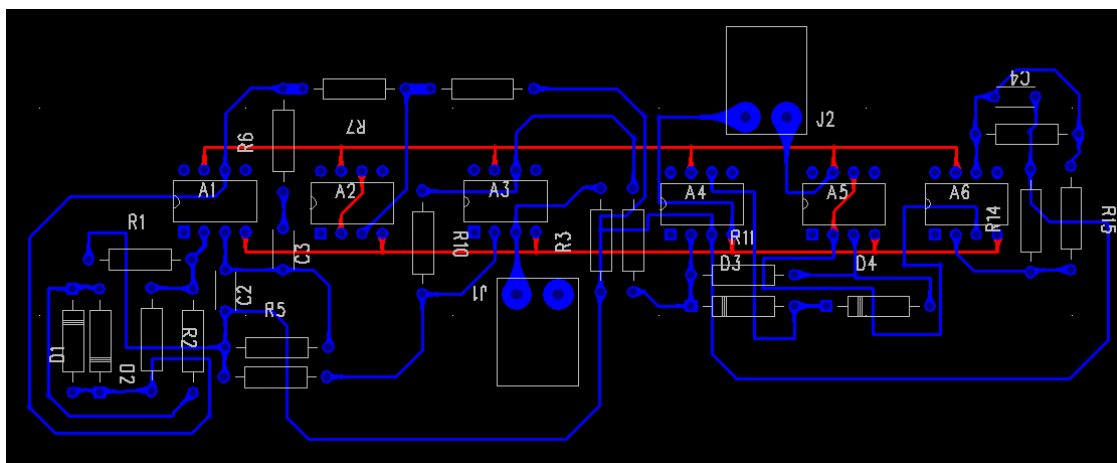


Figura 7-31 - Layout do circuito medidor de salinidade

Capítulo 8

8. Conclusões e Trabalho Futuro

8.1. Conclusões

O objetivo principal desta dissertação foi a criação de um dispositivo/sistema autónomo de dessalinização com base na tecnologia CDI. Para isso, foi necessário um estudo e experimentação prévios dos parâmetros CDI (tensões a aplicar nos elétrodo, tempos de dessalinização, inserção de membranas seletivas nos elétrodo e diferentes processos de regeneração dos elétrodo) de modo a se obter um processo de dessalinização eficiente tendo em conta a taxa de sal removido e o consumo energético envolvido. Os testes foram efetuados em *Batch-mode*, ou seja, com a água imobilizada e os elétrodo utilizados de carbono. Foram utilizadas soluções aquosas de NaCl com duas salinidades diferentes: elevada salinidade (~30 g/L) e moderada/baixa salinidade (~10 g/L).

Inicialmente realizou-se uma experiência CDI que englobou 3 ciclos de dessalinização para uma solução de salinidade 30g/L, conduzindo a taxas de remoção de sal superiores a 30%. Para a determinação das taxas de remoção foi utilizado o método da evaporação e pesagem do resíduo a seco, uma vez que pelo método da condutividade que foi inicialmente efetuado conduziu a resultados erróneos.

No sentido de se ter uma melhor avaliação do processo de dessalinização (estabilidade das taxas de remoção de sal e de consumo energético), aumentou-se o número de ciclos de 3 para 9. Nesta fase tentou-se também automatizar o processo (nomeadamente a diminuição do volume de solução, a retirada da solução salina através de uma seringa e a colocação dos elétrodo a seco após os 9 ciclos) sem que existissem fatores externos que influenciassem os resultados. Estas mudanças conduziram a uma queda abrupta das taxas de remoção obtidas devido aos elétrodo não estarem a ser regenerados devidamente. A colocação dos elétrodo em água desionizada no fim de cada sequência de 9 ciclos melhorou o desempenho do processo de dessalinização.

Posteriormente procedeu-se a diversas experiências para realizar uma melhoria da regeneração dos eléktodos. De todas as experiências realizadas, a limpeza dos eléktodos num banho ultrassónico em água desionizada conduziu a melhores taxas de remoção, na ordem dos 50%.

Em seguida, aplicou-se nos eléktodos membranas de troca iónica (MCDI) na tentativa de obter uma melhoria no rendimento dos testes realizados, no entanto os resultados ficaram aquém das expetativas, não se obtendo taxas de remoção de sal superiores a 12,5%.

Finalmente desenvolveu-se um dispositivo/sistema automático para a realização dos vários ciclos de dessalinização. Foi também desenvolvido um medidor de salinidade para aferir o nível de salinidade da solução no fim de cada ciclo CDI.

Observando os diversos resultados obtidos pode-se concluir que o objetivo da dissertação foi concluído com sucesso, uma vez que se obteve um estudo alargado sobre a tecnologia CDI e por fim, com o desenvolvimento de um dispositivo/sistema automático que implementa esta tecnologia.

8.2. Trabalho Futuro

Este estudo procurou desenvolver uma alternativa simples e barata de conversão da água salina em água potável no sentido de atender às necessidades das populações mais carenciadas. Diferentes parâmetros CDI foram testados, nomeadamente; a tensão aplicada nos eléktodos, o tipo de salinidade da água, o tempo de dessalinização, o uso de membranas seletivas de iões nos eléktodos, e o método de regeneração dos eléktodos., no sentido de avaliar o desempenho deste método para a dessalinização da água. Os resultados obtidos sugerem a existência de diferentes condições de operação dependendo daquilo que pretendemos obter: uma maior taxa de remoção de sal ou um reduzido consumo energético.

No entanto, devido à complexidade e magnitude do problema, a continuidade deste tipo de estudos é fundamental para que possa haver uma melhoria significativa na qualidade de vida das pessoas que vivem em países menos desenvolvidos.

Para além dos parâmetros aqui estudados, sugere-se:

- O estudo da influência da distância entre os eléktodos de carbono no processo de adsorção-dessorção dos iões de sal;

- O estudo das propriedades eletroquímicas dos elétrodos de carbono ao longo dos ciclos de adsorção-dessorção;
- A utilização de outros processos de regeneração dos elétrodos, como por exemplo banho ultrassónico com temperatura;
- A utilização de outros tipos de elétrodos, nomeadamente materiais como nano-tubos de carbono (CNT) e grafeno por possuírem uma estrutura uniforme, elevada área de superfície e boa condutividade que já mostraram ser materiais promissores nesta área.
- A utilização de outros tipos de membranas seletivas para iões Na^+ e Cl^- ;
- A realização de testes para soluções com menor concentração/salinidade;
- A realização de testes de dessalinização para um dispositivo CDI que suporte um maior volume de solução salina do que a utilizada neste estudo (8 e 10 mL), no sentido de avaliar o desempenho da dessalinização em sistemas mais alargados. Este estudo pode ser interessante quando se pretende tornar os sistemas comerciais CDI uma realidade.